



Bioopløselighed af arsen i jord fra gamle frugtplantager

Miljøprojekt nr. 1446, 2012

Oberender, A.; Hyks, J.; Bjerre Hansen, J.; Tjener Andersson, M.; Klem, S.; Van Zomeren, A.; Sloth, Jens Jørgen

Publication date:
2012

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Oberender, A., Hyks, J., Bjerre Hansen, J., Tjener Andersson, M., Klem, S., Van Zomeren, A., & Sloth, J. J. (2012). *Bioopløselighed af arsen i jord fra gamle frugtplantager: Miljøprojekt nr. 1446, 2012*. Miljøministeriet. <http://www.mst.dk/Publikationer/Publikationer/2012/Oktober/978-87-92903-62-4.htm>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Bioopløselighed af arsen i jord fra gamle frugtplantager

Miljøprojekt nr. 1446, 2012

Titel:

Bioopløselighed af arsen i jord fra gamle
frugtplantager

Redaktion:

DHI
Anke Oberender, Jiri Hyks, Jette Bjerre Hansen, Mette Tjener
Andersson, Susanne Klem,

ECN (Holland)
Andre Van Zomeren

DTU Fødevareinstituttet
Jens J. Sloth

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

Bidragydere:

Lisbeth Fomsgaard Bergmann, Region Sjælland
Stefan Outzen, Outzen Pro
Merete Leth Hansen, NIRAS

År:

2012

ISBN nr.

978-87-92903-62-4

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	12
1 INTRODUKTION	17
2 TEST AF JORDFORURENINGERS BIOOPLØSELIGHED	20
3 FYSISK-KEMISKE DATA FOR ARSEN	22
4 MATERIALER OG METODER	26
4.1 PRØVETAGNING OG FORBEHANDLING	26
4.2 ANALYSE AF JORDPRØVER	27
4.3 BIOOPLØSELIGHEDSTEST	27
4.3.1 <i>Kontrol af testmetoden</i>	29
4.3.2 <i>Bioopløselighedstest på jord fra frugtplanter</i>	30
4.4 PH-STATISK TEST OG BESTEMMELSE AF PH I JORD	31
4.5 GEOKEMISK SPECIERINGSMODELLERING	31
5 RESULTATER	33
5.1 FORURENINGSINDHOLD	33
5.2 REAKTIVE OVERFLADER OG SPECIERING AF ARSEN	33
5.3 BIOOPLØSELIGHEDSTEST	34
5.3.1 <i>Kontrol af testmetoden</i>	35
5.3.2 <i>Bioopløseligheder for jord fra frugtplanter</i>	35
5.4 PH-STATISK TEST OG PH I JORDEN	36
5.5 GEOKEMISK SPECIERINGSMODELLERING	38
6 VURDERING	41
7 ANVENDELSE AF TEST FOR BIOOPLØSELIGHED I RISIKOVURDERING	45
7.1 FREMGANGSMÅDE OG ADMINISTRATIV PRAKSIS I ANDRE LANDE	45
8 REFERENCER	55
Bilag 1	
Bilag 2	
Bilag 3	
Bilag 4	
Bilag 5	
Bilag 6	
Bilag 7	
Bilag 8	
Bilag 9	
Bilag 10	

Forord

Behovet for dette projekt er opstået på baggrund af et igangværende teknologiudviklingsprojekt om immobile stoffers anvendelse som bekæmpelsesmidler indenfor frugtavl. Konstateringer af høje koncentrationer af bly, kobber og arsen i en tidligere frugtplantage på Lolland har resulteret i en erkendelse af, at der inden for frugtavl har været anvendt bekæmpelsesmidler, som i et ikke nærmere klarlagt omfang kan medføre jordforurening.

På den baggrund har Region Sjælland i samarbejde med Miljøstyrelsen gennemført en historisk undersøgelse [1], der nærmere skulle belyse omfanget af brugen af bekæmpelsesmidler med potentiale for akkumulering indenfor frugtavl generelt, samt i hvilket omfang disse stoffer skal forventes genfundet i jord, der har været udsat for disse stoffer. Undersøgelsen har vist, at hovedproblemet synes at være arsen, som således kan udgøre en forureningsmæssig risiko i et ikke nærmere klarlagt omfang. Denne erkendelse har rejst spørgsmålet om, hvorvidt der kan optræde reduceret bioopløselighed af arsen i jord fra gamle frugtplanter. Dette skal indgå i en risikovurdering af, om der evt. kan tillades højere forureningskoncentrationer i disse jorde og dermed indgå i en vurdering af behovet for oprensning på disse lokaliteter.

Denne problemstilling har givet anledning til nærværende projekt. Projektets første fase (se Bilag 1) havde til formål 1) at gennemføre en litteraturopsamling vedrørende bioopløselighed af arsen for at belyse, hvorvidt der kan optræde reduceret bioopløselighed af arsen i jord fra gamle frugtplanter, og 2) at gennemføre en vurdering af, om eksisterende metoder til bestemmelse af *in vitro* bioopløselighed af metaller er anvendelig for arsen. Projektet beskæftiger sig med *in vitro* bioopløselighed, dvs. *in vitro* laboratoriemetoder til måling af forureningsstoffers bioopløselighed i det humane mave-tarm system, som et mål for stoffernes højest mulige orale biotilgængelighed og dermed forureningsstofferne mulige effekt på mennesker.

I projektets anden fase er der gennemført en række laboratorieundersøgelser, med det formål, at bestemme bioopløseligheden af arsen i jord fra to konkrete frugtplanter og for at opnå en bedre forståelse af de betingelser i jorden, som har indflydelse på bioopløseligheden.

I Danmark foreligger der ingen konkret vejledning i anvendelsen af test for *in vitro* bioopløselighed i risikovurdering på forurenede grunde. Der er derfor i gennemført en opsummering af fremgangsmåde og administrativ praksis i andre lande i forbindelse med anvendelsen af resultater fra bioopløselighedstest i risikovurdering.

Projektet er gennemført af Anke Oberender (kontaktperson), Jiri Hyks, Jette Bjerre Hansen, Mette Tjener Andersson, Susanne Klem, DHI i samarbejde med Andre Van Zomeren, ECN (Holland) og Jens J. Sloth, DTU Fødevareinstituttet, og projektet har været fulgt af en styregruppe bestående af Lisbeth Fomsgaard Bergmann, Region Sjælland (kontaktperson), Katrine Smith, Miljøstyrelsen (kontaktperson) og Jette Rud Larsen Heltved, Miljøstyrelsen.

Sammenfatning og konklusioner

I 2006 gennemførte DHI i samarbejde med Miljøstyrelsen et projekt om human tilgængelighed af forureninger i jord. Projektets formål var at afprøve *in vitro* testmetoder til undersøgelse af udvalgte (bly, cadmium, nikkel, PAH) jordforureningers opløselighed i menneskets mave-tarmsystem (*in vitro* bioopløselighed). Efter en gennemgang og sammenligning af tidligere udpegede testmetoders tekniske udformning blev RIVM-metoden valgt og afprøvet. Det blev vurderet, at metoden kan benyttes til at beregne den bioopløselige koncentration af bly og cadmium i forurenede jord, som derefter kan holdes op imod en kriterieværdi. Desuden blev det vurderet, at testen for bioopløselighed kun kan udføres kvalitativt for nikkel og PAH.

Konstateringer af høje koncentrationer af bly, kobber og arsen i en tidligere frugtplantage på Lolland har resulteret i en erkendelse af, at der inden for frugtavl har været anvendt bekæmpelsesmidler, som i et ikke nærmere klarlagt omfang kan medføre jordforurening. Undersøgelsen har vist, at hovedproblemet synes at være arsen, som således kan udgøre en forureningsmæssig risiko i et ikke nærmere klarlagt omfang. Denne erkendelse har rejst spørgsmålet om, hvorvidt der kan optræde reduceret bioopløselighed af særligt arsen i jord fra gamle frugtplantager, hvilket har givet anledning til nærværende projekt.

Der er i en første fase af nærværende projekt gennemført en litteraturopsamling [2] (se også Bilag 1) vedrørende bioopløselighed af arsen, som omfattede en vurdering af, dels om eksisterende metoder til bestemmelse af *in vitro* bioopløselighed af metaller er anvendelig for arsen, dels om der i litteraturen findes data for bioopløselighed af arsen. Ud fra litteraturdata blev det vurderet, at RIVM-metoden med enkelte modifikationer vil kunne anvendes til bestemmelse af *in vitro* bioopløselighed af arsen.

Med henblik på at udarbejde et forbedret datagrundlag for at kunne vurdere bioopløseligheden af arsen i jord fra gamle frugtplantager og for at opnå en bedre forståelse af de betingelser, der er styrende for bioopløseligheden af arsen, er der i anden fase af projektet gennemført bioopløselighedstests på fire udvalgte jordprøver fra to gamle frugtplantager – Gl. Hestehauge og Guldborg Have. Følgende supplerende laboratorieundersøgelser er gennemført:

- Analyse af indhold af As, Pb og TOC i udtagne jordprøver
- Analyse af reaktive overflader, dvs. bestemmelse af indholdet af amorf jern/aluminium(hydr-)oxider og krystalline jern(hydr-)oxider i jordprøverne (opgivet som sum af ”hydrous ferric oxide” - HFO)
- Analyse af speciering af arsen, dvs. bestemmelse af i hvilken kemisk form arsen forekommer i jordprøverne
- pH-statisk udvaskningstest på én udvalgt jordprøve fra Guldborg Have. Resultaterne af testen er benyttet til geokemisk specieringsmodellering.
- Bestemmelse af pH i jordprøverne.

Indholdet af arsen i de undersøgte prøver var omkring/over niveauet for jordkvalitetskriteriet for arsen (20 mg/kg TS) og var på nogenlunde samme niveau i jord fra både Gl. Hestehauge og Guldborg Have.

For Gl. Hestehauge repræsenterer niveauet for arsen det maximale, der er fundet i frugtplantagen, mens niveauet for arsen i Guldborg Have repræsenterer gennemsnitsværdien. Guldborg Have blev renset op og i første omgang blev det forsøgt at finde egnede prøver i den udstykning, der er blevet renset op. Da denne jord ikke indeholdt væsentlige mængder arsen, blev der derfor udtaget prøver fra et haveareal på Strandhaven 3-5, som ligger adskilt fra den udstykning, der er renset op.

Resultaterne fra analysen af reaktive overflader viste, at mængden af reaktive overflader i jorden fra Gl. Hestehauge er ca. dobbelt så højt som i jorden fra Guldborg Have. Desuden viste resultaterne, at indholdet af amorfe jern/aluminium(hydr-)oxider er højere sammenlignet med krystalline jern(hydr-)oxider, hhv. en faktor 10 for jord fra Gl. Hestehauge og en faktor 3-4 for jord fra Guldborg Have.

Bestemmelsen af arsens speciering viste, at arsenat var den klart dominerende form af arsen i alle fire jordprøver. Arsenat vil i kroppen blive biometyleret til monomethylarsonat (MA) og dimethylarsinat (DMA) (og hos visse organismer til trimethylarsine oxid, TMAO). I denne proces vil arsenat blive reduceret til arsenit, som derefter videredannes til MA og DMA). MA og DMA udskilles i urinen og anvendes ofte som biomarkører for eksponering til uorganisk arsen. Biometylering af arsen anses som en rensningsproces, idet de methylerede former for arsen er mindre toksiske end As(V). Derudover letter methyleringen fjernelsen af arsen fra kroppen/organismerne ved udskillelse af vandopløselige former, såsom MA og DMA, eller ved fordampning som methylarsin derivater.

Resultaterne fra den pH-statiske udvaskningstest (udført med en prøve fra Guldborg Have) viste, at stoffrigivelsen i testen var lavest ved neutral pH (pH 7; 0,34 mg/kg TS), mens frigivelsen er højere ved hhv. pH 2 (4 mg/kg TS) og pH 12 (11 mg/kg TS). For de fleste stoffer ses det samme udvaskningsforløb, og det betyder, at der ved ændring af jordens pH-værdi ville være risiko for frigivelse af (forurenings)stoffer, som ellers foreligger bundet til jorden. Bestemmelsen af pH-værdien i jorden viste for prøverne fra Guldborg Have pH 7,2 og 7,7, mens jord-pH'en var lavere i prøverne fra Gl. Hestehauge – hhv. pH 5,5 og 5,6.

Der er udført bioopløselighedstest på to jordprøver fra hver af lokaliteterne, og resultaterne viser relative bioopløseligheder på mellem 51 % og 82 %. Bioopløseligheden for jord fra Guldborg Have er 66 % og 82 %, mens den ligger på 51 % og 65 % i jord fra Gl. Hestehauge. Datagrundlaget er meget begrænset, men resultaterne viser, at der kan forventes en relativt høj bioopløselighed af arsen fra jorden, både for jord fra Gl. Hestehauge og Guldborg Have, og at over halvdelen af arsen i jorden er bioopløselig. Kravene til analyse- og testkvaliteten i de gennemførte bioopløselighedstest blev opfyldt, og testmetoden kan anses for at være anvendelig til bestemmelse af bioopløseligheden af arsen.

Resultaterne tyder endvidere på, at der er en sammenhæng mellem bioopløseligheden og faststofindhold for jord fra samme frugtplantage – bioopløseligheden er lavere for lavere arsenkoncentration. Sammenlignes resulta-

terne for hele datasættet (dvs. for alle fire jordprøver og uden at tage hensyn til, hvilken frugtplantage jordprøverne stammer fra), ses ingen tegn på korrelation. Dette må betyde, at det er forskellene i jordens egenskaber for de to frugtplantager, som har indflydelse på bioopløseligheden.

Sammenligningen af de opnåede bioopløseligheder og indholdet af reaktive overflader viser også, at der kunne være en korrelation mellem de to parametre - den højeste bioopløselighed opnås for en jord med det laveste indhold af reaktive overflader (R-021-11, Guldborg Have), og den laveste bioopløselighed måles i jordprøven med det højeste indhold af reaktive overflader (R-017-11, Gl. Hestehauge). Dette understøttes af, hvad der er fundet i andre undersøgelser. Resultaterne fra den geokemiske modellering, som er udført på en prøve fra Guldborg Have, bekræfter, at reaktive overflader er styrende for sorptionen af arsen i jordprøven fra Guldborg Have.

Den indledende litteraturgennemgang viste, at arsen, som er bundet til amorfe reaktive overflader, er mere mobilt end arsen, der er bundet til krystalline reaktive overflader [10], men viste derudover, at der på grund af en større reaktiv overflade kan adsorberes mere på amorfe end på krystalline reaktive overflader. Resultater fra denne undersøgelse bekræfter dette. Bioopløseligheden er højere i prøver med et lavt indhold af amorfe overflader, og selv om indholdet af krystalline reaktive overflader stort set er ens, opnås forskellige bioopløseligheder. Det tyder på, at det er reaktive overflader af amorfe HFO, som er styrende for mobiliteten og bioopløseligheden af arsen.

Sammenligningen af resultaterne fra bioopløselighedstesten med jordprøvernes pH tyder på, at bioopløseligheden er lavere ved lavere pH-værdier. Resultaterne fra den pH-statistiske test viser dog, at frigivelsen af arsen er lidt højere ved pH=5,5-5,6 end ved pH=7,2-7,7.

En mulig sammenhæng mellem jordens indhold af organisk stof (her TOC) og bioopløseligheden er også undersøgt. Der er tilsyneladende ingen sammenhæng mellem TOC-indholdet i jord og bioopløseligheden, hvis man sammenligner resultaterne for alle fire prøver og ikke tager hensyn til, hvilken frugtplantage prøverne stammer fra. Ser man derimod på resultaterne for hver frugtplantage, viser resultaterne, at bioopløseligheden er højere i jord med højere TOC-indhold.

Datagrundlaget er dog ret begrænset og tillader derfor ikke en egentlig statistisk vurdering for at kunne beskrive en generisk sammenhæng mellem bioopløseligheden og jordens egenskaber.

Resultaterne fra den geokemiske modellering viste, at HFO reaktive overflader er styrende for sorptionen af arsen. Litteraturgennemgangen og modelberegningerne viste desuden, at frigivelsen af arsen er påvirket af en række komplekse geokemiske processer, såsom interaktion af arsen med fosfat, karbonat og humus-/fulvussyrer, som derfor er relevante for at opnå en god forståelse for, hvordan arsen er bundet i jorden.

Der blev gennemført en vidensopsamling om fremgangsmåde og administrativ praksis i udvalgte lande i forbindelse med anvendelsen af resultater fra bioopløselighedstest i risikovurdering. Den viste, at der er relativt stor forskel på, hvordan bioopløselighedstests er forankret som redskab i risikovurderingen. Der findes relevant materiale i form af vejlednin-

ger/retningslinjer, metodebeskrivelse og lovgivning, som kan bruges til inspiration i forbindelse med evt. udarbejdelse af en dansk vejledning for anvendelsen af test af bioopløselighed ved risikovurdering.

Hovedkonklusionerne for dette projekt er, at RIVM metoden med modifikationer er anvendelig til bestemmelse af bioopløseligheden af arsen i jord. Selvom datamaterialet i denne undersøgelse har været begrænset, tyder resultaterne på, at der kan forventes en relativ høj bioopløselighed af arsen fra jorden, både for jord fra Gl. Hestehauge og Guldborg Have. Det ville dog være betænkeligt at basere en konkret risikovurdering for Guldborg Have og Gl. Hestehauge på de få data for bioopløselighed, som er fremkommet i nærværende undersøgelse.

I forbindelse med igangværende eller fremtidige undersøgelser af tidligere danske frugtplantager bør man overveje, at benytte bioopløselighedstest for de jorde, som overskrider jordkvalitetskriterier. Den almindelige praksis i forureningsundersøgelser er at sammenligne forureningsindholdet direkte med jordkvalitetskriterier. Dette princip bør derfor som udgangspunkt også anvendes for bioopløseligheden. Dette vil betyde, at man på den enkelte grund bør gennemføre bioopløselighedstest for de jordprøver, som overskrider jordkvalitetskriteriet og at resultaterne fra bioopløselighedstesten benyttes til at beregne jordens indhold af bioopløselig forurening. Denne værdi kan i en risikovurdering sammenlignes med jordkvalitetskriteriet.

Når der foreligger et større datagrundlag som resultat af gennemførte tests, ville det være muligt at overveje, om man på baggrund af resultaterne fra bioopløselighedstest kan sætte en øvre grænse for totalindhold i jord for den undersøgte type grunde.

Hvis resultaterne fra bioopløselighedstest skal indgå i en risikovurdering af, om der evt. kan tillades højere forureningskoncentrationer i undersøgte jorde og dermed indgå i en vurdering af behovet for oprensning på disse lokaliteter, er der behov for en konkret vejledning i anvendelsen af bioopløselighedstest, som bl.a. tager stilling til, hvordan testresultater vurderes i forhold til en kriterieværdi, samt hvordan usikkerheden i testen inkluderes i denne vurdering. Da den almindelige praksis i forureningsundersøgelser er at sammenligne forureningsindholdet direkte med jordkvalitetskriterier, bør dette princip som udgangspunkt også anvendes for bioopløseligheden.

Summary and conclusions

In 2006, DHI conducted in cooperation with the Danish Environmental Protection Agency (DEPA) a project on human bioavailability of contaminants in soil. The project aimed to evaluate *in vitro* methods for testing of selected (lead, cadmium, nickel, PAH) soil contaminants' solubility in the human gastrointestinal system (*in vitro* bioaccessibility). After a review and comparison of selected test methods technical design, the RIVM-method was chosen and validated. It was evaluated that the method can be used to calculate the bioaccessible concentration of lead and cadmium in contaminated soil, which can then be compared against quality criteria. Furthermore, it was concluded that the test can only be done qualitatively for nickel and PAH.

The measurement of high concentrations of lead, copper and arsenic in a former orchard on Lolland has resulted in the realization that the use of pesticides in fruit growing to some undefined extent could lead to soil contamination. The study showed that arsenic seemed to be the main problem, which thus might constitute a pollution risk to some unclear extent. This discovery has raised the question whether reduced bioaccessibility of especially arsenic can be expected in soil from old orchards, which has given rise to this project.

During the initial phase of this project a literature review [2] (see also Appendix 1) on the bioaccessibility of arsenic was performed, including an assessment of the applicability of existing methods for determination of *in vitro* bioaccessibility of metals in soil for arsenic and a review of the bioaccessibility data for arsenic available in literature. Based on data from the literature it was concluded that with a few minor modifications, the RIVM method will be applicable for the determination of *in vitro* bioaccessibility of arsenic.

During the second phase of the project bioaccessibility tests have been carried out on four selected soil samples from two former fruit orchards – Gl. Hestehauge and Guldborg Have. The purpose was to improve the data basis with the aim of assessing the bioaccessibility of arsenic in soil from old orchards and to obtain a better understanding of the conditions that control the bioaccessibility of arsenic. The following additional laboratory tests have been carried out:

- Analysis of the total content of arsenic, lead and total organic carbon (TOC) in the soil samples
- Analysis of reactive surfaces, i.e. determination of the content of amorphous iron/aluminum(hydr-)oxides and crystalline iron(hydr-)oxides in the soil samples (expressed as the sum of “hydrous ferric oxide” – HFO)
- Analysis of the speciation of arsenic, i.e. determination of the chemical form of arsenic present in the soil samples
- pH-static leaching test on one selected soil sample from Guldborg Have. The results of the test have been used for the geochemical speciation modeling.

- Determination of pH in the soil samples.

The content of arsenic in the samples was around/above the level of the soil quality criterion for arsenic (20 mg/kg DM) and there was fairly good correspondence between the results for soil from Gl. Hestehauge and Guldborg Have.

For Gl. Hestehauge the content of arsenic represents the maximum level of arsenic found in the orchard, while the level of arsenic in Guldborg Have represents the average value. Guldborg Have was cleaned up and at first it was attempted to find suitable samples in the subdivisions that have been cleaned up. As the soil did not contain significant amounts of arsenic other samples were taken from a garden area at Strandhaven 3-5, which is separated from the subdivisions that have been cleaned up.

The results of the analysis of the reactive surfaces indicated that the amount of reactive surfaces in the soil from Gl. Hestehauge is approx. twice as high as in the soil from Guldborg Have. Furthermore, the results showed that the content of amorphous iron/aluminum (hydr-)oxide in the soils is higher compared to the content of crystalline iron(hydr-)oxide, corresponding to a factor 10 for soil from Gl. Hestehauge and a factor 3-4 for soil from Guldborg Have, respectively.

The determination of arsenic speciation showed that arsenate was clearly the dominant form of arsenic in all four soil samples tested. In the body arsenate will undergo biomethylation to monomethylarsonate (MA) and dimethylarsinate (DMA) (and in some organisms to trimethylarsine oxide, TMAO). In this process arsenate will be reduced to arsenite, which then is transformed to MA and DMA. MA and DMA are excreted in urine and are often used as biomarkers of exposure to inorganic arsenic.

The biomethylation of arsenic is thought to be a detoxification process, since methylated forms of arsenic are less toxic than As(V). Additionally, methylation facilitates arsenic removal from living terrestrial organisms by excretion as water-soluble forms, such as MA and DMA or by volatilisation as methylarsine derivatives.

The results of the pH-static leaching test (carried out on a sample from Guldborg Have) showed that the release of substances during the test was lowest at a neutral pH (pH 7; 0.34 mg/kg DM) while the release was higher at pH 2 (4 mg/kg DM) and pH 12 (11 mg/kg DM), respectively. This leaching behavior can be seen for most substances, which means that a change in the soil pH might cause the release of (polluting) substances that would otherwise remain bound to the soil. The determination of the soil pH showed a pH of 7.2 and 7.7 for the samples from Guldborg Have, while soil pH was lower in the samples taken from Gl. Hestehauge, namely pH 5.5 and 5.6, respectively.

Bioaccessibility tests have been carried out for two soil samples from each of the sites and the results show relative bioaccessibilities of between 51% and 82%. The bioaccessibility of arsenic in soil from Guldborg Have is 66% and 82%, while it is 51% and 65% in soil from Gl. Hestehauge. The data set is very limited, but results show that relatively high bioaccessibility of arsenic can be expected in soil from Gl. Hestehauge as well as from Guldborg Have and that more than half of the arsenic in the soils is bioac-

cessible. The quality requirements for the conducted bioaccessibility tests and analyses were met and the test method can be considered to be applicable for the determination of the bioaccessibility of arsenic.

Furthermore, the results suggest a correlation between bioaccessibility and the total content for soil from the same fruit orchard – the lower the arsenic concentration in the soil the lower the bioaccessibility. When comparing the results for the entire data set (i.e. for all four soil samples and without taking into account which orchard the soil samples have been taken from), no indication of correlation is seen. Hence it can be concluded that the differences in soil properties for the two fruit orchards have influence on the bioaccessibility.

The comparison of the bioaccessibility results and the content of reactive surfaces also shows that there might be a correlation between the two parameters – the highest bioaccessibility is measured for a soil that has the lowest content of reactive surfaces (R-021-11, Guldborg Have), while the lowest bioaccessibility has been measured in the soil sample with the highest content of reactive surfaces (R-017-11, Gl. Hestehauge). This is further supported by the observations made in other studies. The results from the geochemical modeling, which has been performed on a sample from Guldborg Have, confirm that reactive surfaces are controlling the sorption of arsenic in the soil sample from Guldborg Have.

The initial literature review indicated that arsenic, which is bound to amorphous reactive surfaces, is more mobile than arsenic, which is bound to crystalline reactive surfaces [10], but also that amorphous reactive surfaces can adsorb more than crystalline reactive surfaces due to a bigger reactive surface. Results from this study confirm this indication. The bioaccessibility is higher in samples having a low content of amorphous surfaces and even though the content of crystalline reactive surfaces is approximately the same, the level of bioaccessibility is different. This indicates that the reactive surfaces of amorphous HFO are decisive for the mobility and the bioaccessibility of arsenic.

The comparison of the results from the bioaccessibility test with the soil pH of the soil samples indicates that the bioaccessibility is lower at lower pH values. However, the results from the pH-static test show that the release of arsenic is slightly higher at pH = 5.5-5.6 than at pH = 7.2-7.7.

A possible correlation between the content of total organic matter (here TOC) in the soil and the bioaccessibility has also been examined. Apparently there is no such correlation, if the results for all four samples are compared without taking into consideration which orchard the samples have been taken from. If, on the other hand, the results are compared for each orchard, they indicate that the higher the TOC content the higher the bioaccessibility.

However, the amount of available data are limited and therefore do not allow for a real statistical analysis in order to describe a generic correlation between bioaccessibility and soil properties.

The results from the geochemical modeling showed that HFO reactive surfaces govern the sorption of arsenic. The literature review and the model predictions also showed that the release of arsenic is influenced by a

complex set of geochemical processes such as interaction of arsenic with phosphate, carbonate and humic/fulvic acids, which are therefore crucial in order to obtain a good understanding of how arsenic is bound in soil.

A review of the procedures and administrative practices in selected countries in connection with the use of results from bioaccessibility tests in risk assessment was carried out. It was found that there is a relatively big difference in the way bioaccessibility tests are employed as a tool in risk assessment. Relevant material is available in the form of manuals/guidelines, description of methods and legislation, which may serve as inspiration during the preparation of a Danish guideline for the use of bioaccessibility tests in risk assessment.

The main conclusions of this project are that the RIVM-method (with modifications) can be applied to determine the bioaccessibility of arsenic in soil. Although the data material in this study has been limited, the results suggest that relatively high bioaccessibility of arsenic, both in soil from Gl. Hestehauge and Guldborg Have, can be expected. However, it would be inadvisable to base an individual risk assessment for Guldborg Have and Gl. Hestehauge on so few data as possible for bioaccessibility, obtained in this study.

In connection with ongoing or future investigations of former Danish orchards it should be considered to use bioaccessibility tests for the soils that exceed soil quality criteria. The general practice in site investigations is to compare the total content directly with soil quality criteria. This principle should therefore in principle also be used for bioaccessibility. This would involve that for individual orchards bioaccessibility tests should be carried out for the soil samples that exceed soil quality criteria and that the results from the bioaccessibility tests can be used to calculate the bioaccessible fraction of the pollution. In a risk assessment this value can be compared with the soil quality criteria.

Once a larger data base exists as a result of conducted tests, it would be possible to consider whether, in light of the results from bioaccessibility tests, an upper limit for total content in soil can be set for the investigated type of site.

If the results from bioaccessibility tests are to be included in a risk assessment of whether or not higher levels of pollution concentrations in the studied soils can be accepted and thus be included in an assessment of the need for remediation at these sites, there is a need for specific guidance in the use of bioaccessibility tests which in particular addresses how the test results can be evaluated against a criterion value, and how the uncertainty in the test could be included in this assessment. Given the common practice in site investigation where the total content is compared directly with soil quality criteria, this principle should generally also be used for bioaccessibility.

1 Introduktion

I forbindelse med et teknologiudviklingsprojekt om immobile stoffers anvendelse som bekæmpelsesmidler inden for frugtavl er der blevet konstateret høje koncentrationer af bly, kobber og arsen i en tidligere frugtplantage, hvor hovedproblemet synes at være arsen, som kan udgøre en forureningsmæssig risiko. Denne erkendelse har rejst spørgsmålet om, hvorvidt der kan optræde reduceret bioopløselighed af arsen i jord fra gamle frugtplanter, hvilket har givet anledning til nærværende projekt.

DHI har i 2003 for Miljøstyrelsen gennemført en indsamling, opsummering og vurdering af den på dette tidspunkt tilgængelige viden om human bioopløselighed (bioaccessibility) af syv udvalgte tungmetaller og syv PAH fra forurenede jord [3]. Projektet vedrørende human bioopløselighed [3] viste, at der var en række metoder til rådighed for undersøgelse af jordforureningers bioopløselighed. Der er tale om *in vitro* bioopløselighedstest, dvs. *in vitro* laboratoriemetoder til måling af forureningsstoffers bioopløselighed i det humane mave-tarm system som et mål for stoffernes højest mulige orale biotilgængelighed og dermed forureningsstofferne mulige effekt på mennesker. Kvaliteten af metoderne var ikke veldokumenteret, og testresultaterne var ikke ens på grund af forskelle i metoderne. Der blev udpeget fire metoder (PBET - forskellige versioner, Digestive tract model, DIN og RIVM), der kunne vælges som udgangspunkt til udvikling af en fremtidig standardmetode. Med henblik på bioopløselighed for arsen pegede de indsamlede data på, at reduceret bioopløselighed for arsen skulle kunne optræde.

I 2006 gennemførte DHI i samarbejde med Miljøstyrelsen et projekt om human tilgængelighed af forureninger i jord [4], som havde til formål at afprøve laboratorietestmetoder (*in vitro*) til undersøgelse af udvalgte jordforureningers opløselighed i menneskets mave-tarmsystem (bioopløselighed) med henblik på anvendelse af disse metoder i risikovurdering af jordforurening. Efter en gennemgang og sammenligning af de tidligere udpegede testmetoders tekniske udformning blev RIVM metoden valgt og afprøvet. RIVM metoden består af to metoder – ”RIVM fastende” til undersøgelse af metalleres bioopløselighed og ”RIVM efter måltid” til test for PAH. Projektets hovedkonklusion var, at testmetoden – med variationer – er anvendelig til måling af den relative bioopløselighed af bly, cadmium, nikkel og PAH. Det blev vurderet, at metoden kan benyttes til at beregne den bioopløselige koncentration af bly og cadmium i forurenede jord, som derefter kan holdes op imod en kriterieværdi. Desuden blev det vurderet, at test for bioopløselighed kun kan udføres kvalitativt for nikkel og PAH. Miljøstyrelsen besluttede efterfølgende, at metoden måtte anvendes i forbindelse med vurdering af bioopløseligheden af Pb og Cd [5].

Der er i en første fase af nærværende projekt gennemført en litteraturopsamling [2] vedrørende bioopløselighed af arsen, som omfattede dels en vurdering af, om eksisterende metoder til bestemmelse af bioopløselighed af metaller er anvendelig for arsen, dels om der i litteraturen findes data for bioopløselighed af arsen. Nærværende projekt skal med henblik på indsamling af data om bioopløselighed af arsen ses som en opdatering af det tidli-

gere gennemførte projekt [3]. Litteraturopsamlingen [2] og vurderingen findes i Bilag 1 til denne rapport.

Ud fra litteraturdata blev det vurderet, at RIVM-metoden med enkelte modifikationer vil kunne anvendes til bestemmelse af *in vitro* bioopløselighed af arsen.

Gennemgang af litteraturen viste, at der findes en del forskningsresultater fra test for bioopløseligheden af arsen i jord, men at der kun foreligger et begrænset antal resultater, som netop er fremkommet med RIVM-metoden eller modificerede versioner af metoden [4]. De indsamlede data viste, at det er en række (geokemiske) betingelser i jord (f.eks. pH og indhold af jern(hydr-)oxider)), som har indflydelse på bioopløseligheden af arsen, men at det ikke umiddelbart synes muligt at beskrive en generisk sammenhæng for bioopløselighed af arsen og jordens egenskaber.

Med henblik på at udarbejde et forbedret datagrundlag for at kunne vurdere bioopløseligheden af arsen i jord fra gamle frugtplantager og for at opnå en bedre forståelse af de betingelser, der er styrende for bioopløseligheden af arsen, blev det besluttet at igangsætte fase 2 af projektet. I denne fase af projektet er der gennemført bioopløselighedstests på fire udvalgte jordprøver fra to gamle frugtplantager. For at kunne vurdere, hvilke betingelser der har indflydelse på bioopløseligheden af arsen i de konkrete jordprøver, er følgende supplerende laboratorieundersøgelser gennemført:

- Analyse af indhold af As, Pb og TOC i udtagne jordprøver
- Analyse af reaktive overflader, dvs. bestemmelsen af indholdet af jern/aluminium(hydr-)oxider i jordprøverne
- Analyse af speciering af arsen, dvs. bestemmelsen af, i hvilken kemisk form arsen forekommer på i jordprøverne
- Bestemmelse af pH i jordprøverne.

Derudover er der gennemført en pH-statisk udvaskningstest på én udvalgt jordprøve. Testen går ud på at undersøge frigivelsen af (forurenings)stoffer fra jord, når denne udsættes for forskellige pH-værdier. Resultaterne fra denne udvaskningstest er benyttet til geokemisk specieringsmodellering, dvs. en modellering af, hvilke geokemiske processer og mekanismer der er styrende for frigivelsen af arsen fra jorden.

Med henblik på anvendelsen af resultater fra undersøgelsen af bioopløseligheden af konkrete jordprøver i en stedspecifik risikovurdering er der i fase 2 af projektet inkluderet en kort beskrivelse af den administrative praksis for anvendelsen af bioopløselighedstests i forbindelse med risikovurdering i udvalgte lande.

2 Test af jordforureningers bioopløselighed

Forureningsstoffer opløses i forskellig grad i menneskets mave-tarmsystem, og derfor anses bioopløselighed sammenlignet med forurenings totalindhold i jorden som et bedre mål for risikoen for påvirkning af mennesket ved indtagelse af jord. Der findes en række *in vitro* metoder til test af jordforureningers bioopløselighed i det humane mave-tarmsystem som et mål for stoffernes højest mulige orale biotilgængelighed, men metoderne giver ikke ens resultater, og der foreligger ikke p.t. en standardmetode til formålet. Jordforureningers bioopløselighed er forskellig fra jordtype til jordtype, fra forureningskilde til forureningskilde og fra forureningsalder til forureningsalder. En forureningsgrad, der kan være sundhedsskadelig ét sted, kan dermed godt være forsvarlig og acceptabel under andre forhold. En testmetode til bestemmelse af bioopløselighed af metaller fra jord skal kunne teste opløselighed under ”realistiske worst case” betingelser baseret på egenskaber i den humane fordøjelsesproces, forureningens stofegenskaber og jordens geokemi.

In vitro testmetoder prøver at simulere opløsning og absorption af forureninger i mave-tarmsystemet som et mål for stoffernes maksimale orale biotilgængelighed. I testen behandles jorden med opløsninger, der i sammensætning svarer til menneskets spyt, mavesaft og tarmvæske. Testen omfatter tre trin [4]:

1. Jorden blandes med spyt og inkuberes under opblanding.
2. Efterfølgende tilsætning af mavesaft og inkubation af blandingen under opblanding.
3. Tilsætning af tarmsaft og galde samt inkubation af blandingen under opblanding.

Når jord udsættes for lave pH-værdier i mavesegmentet, opløses lettilgængelige oxider, sulfider og karbonater, hvorved metaller og adsorberede organiske stoffer frigives. Opløseligheden i dette segment bestemmer den bioopløselige fraktion og er afhængig af metallernes og jordens egenskaber samt sammensætning af mave-tarmvæsken [6]. I tarmsegmentet er det metallernes speciering og tarmbevægelserne, som begrænser absorption af metallerne. Absorption af metaller i tarmen kræver, at metallerne er opløste, og at de bliver transporteret til tarmvæggen og frigivet på overfladen af tarmmembranen, hvor de absorberes. På grund af højere pH-værdier i tarmsegmentet opløses organisk stof, og forureninger bundet til organisk materiale frigives. Kationiske metaller opløses og komplekseres med galdesyren. Nogle metaller udfældes på grund af det høje pH og tilstedeværelsen af fosfat. Ljung et al. [6] betragter pH som den vigtigste parameter for bioopløseligheden i mave-tarmsystemet, og henviser til en sammenligning af fem forskellige *in vitro* test metoder, der viste, at forskellen i bioopløseligheden opnået i testene var resultatet af forskelle i pH, hvor lav pH gav høj bioopløselighed.

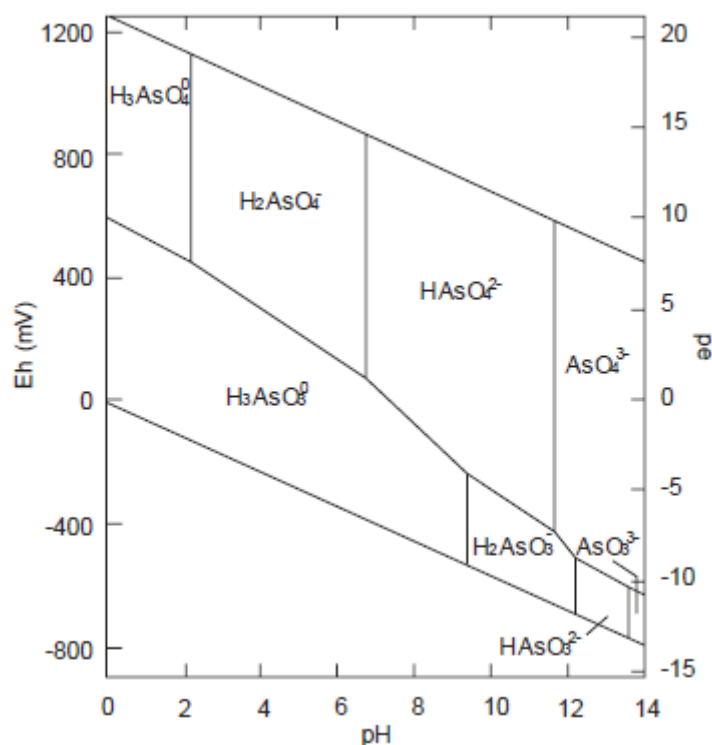
3 Fysisk-kemiske data for arsen

Jordforureningers bioopløselighed er styret af en række (geokemiske) betingelser, og forståelsen af jordforureningers fysisk-kemiske egenskaber og deres opførelse i jorden er derfor vigtig for at opnå en bedre forståelse af, hvilke mekanismer, der (størst) indflydelse på bioopløseligheden. Undersøgelsen af tidligere frugtplantager [1] viste, at hovedproblemet synes at være arsen, som kan udgøre en forureningsmæssig risiko i et ikke nærmere klarlagt omfang. Fokus i nærværende projekt har derfor været på arsen som jordforurening.

I jord forekommer arsen hovedsageligt i uorganisk form, f.eks. i arsen trioxid, natriumarsenit, arsen trichlorid (trivalente forbindelser) og arsenpentoxid eller arsensyre (pentavalente forbindelser), og baggrundskoncentrationen i Danmark er på 2-6 mg/kg jord [7]. Der findes også jord med geogent ("naturligt") højt indhold af arsen. De reducerede arsenforbindelser arsin og arsenit er mere toksiske end arsenat og de organiske arsenforbindelser [8].

Kilder til arsenforurening omfatter bl.a. metalforarbejdning, tidligere tiders brug af arsenholdige pesticider og imprægneringsmidler (arsenat) [4]. I USA forbydes blyarsenat (PbHAsO_4) i 1988, mens det i Tyskland forbydes i 1974. I Danmark har der tilsyneladende ikke været anledning til at forbyde blyarsenat, idet blyarsenat blev fortrængt af andre mere effektive midler (primært parathion), som var billigere og lettere at håndtere. I 1992 blev det forbudt at anvende arsen i træbeskyttelsesmidler [9]. Blyarsenat hører til de såkaldte "1. generations pesticider", der blev anvendt som insekticid fra slutningen af 1800-tallet [10]. Blyarsenat består af hvide krystaller med lav vandopløselighed [11]. Gennemgangen af litteratur har vist, at kilden til arsenforurening har betydning for bioopløseligheden af arsen i jord [2], idet der kan forventes højere bioopløselighed af arsen i forurenede prøver sammenlignet med ikke forurenede prøver (dvs. prøver med et naturligt indhold af arsen).

De vigtigste oxidationstrin for arsen er +3 (arsenit, As(III) , AsO_3^{3-}), +5 (arsenat, As(V) , AsO_4^{3-}) og -3 (arsin, As(-III) , AsH_3) [8]. Under oxiderede forhold findes As(V) , mens As(III) forekommer under reducerede forhold. Som det kan ses af Figur 3.1, vil As(V) under oxiderede forhold og ved pH under 6,9 hovedsageligt forekomme i opløst form som H_2AsO_4^- og ved pH over 6,9 som $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$. Under reducerede forhold ved pH under 9,2 forekommer As(III) som H_3AsO_3 , mens H_2AsO_3^- dominerer ved pH over 9,2 [12]. Arsenit er mere opløseligt end arsenat og er derfor mere mobilt. Dette betyder følgelig, at reducerede forhold er mest problematiske i relation til arsens mobilitet i miljøet. Samtidig er arsenforbindelser, der forekommer under reducerede forhold, de mest toksiske [8].



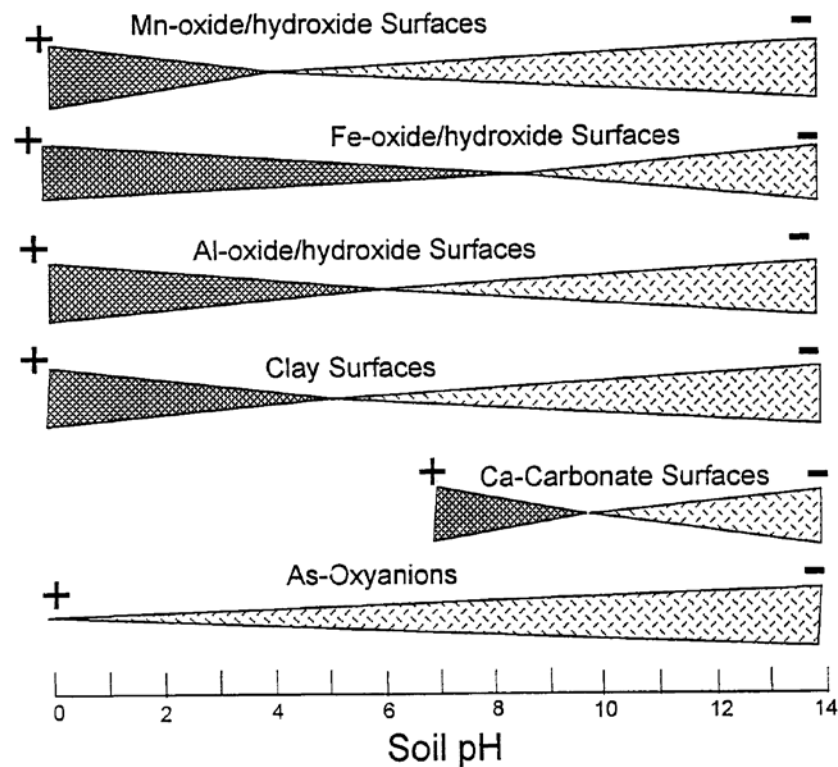
FIGUR 3.1 STABILITETSDIAGRAM FOR ARSEN I VANDIGE OPLØSNINGER VED VARIERENDE SURHEDSGRAD (pH), REDUKTIONSFORHOLD – UDTRYKT SOM MÅLING AF REDOX-FORHOLD (EH I MV) OG ELEKTRONAKTIVITETEN (PE) [12,12]

Arsen har en kompliceret jord-/vandkemi. Dette skyldes bl.a., at arsen er en oxyanion, dvs. at det findes bundet til oxygen og med en negativ ladning. Desuden kan det optræde i flere forskellige kemiske tilstandsformer i jord- og vandmiljøet og kan potentielt indgå i redox-, udfældnings- og sorptionsprocesser. Jordmiljøets egenskaber som pH og redoxpotentiale samt tilstedeværelsen af andre mineraler og ioner har stor indflydelse på, hvordan arsen forekommer i jorden. Her er det primært reaktive overflader af jern, aluminium og mangan, samt karbonat, lermineraler og organisk stof, som bliver nævnt.

Jern- (og aluminium-) (hydr)oxider (HFO) sorberer arsen kraftigt, og frigivelsen af arsen fra disse reaktive overflader anses derfor som den dominerende mekanisme for bioopløseligheden af arsen. Arsen, som er bundet til amorfe Fe-(hydr)oxider, er typisk mere mobilt end arsen, der er bundet til krystalline Fe-(hydr)oxider [13]. Amorfe HFO har en større reaktiv overflade og dermed større sorptionskapacitet sammenlignet med krystalline HFO [14-16]. Jordens indhold af HFO varierer afhængig af f.eks. forvittringsgraden og fordelingen i forskellige jordlag. I litteraturen er der fundet koncentrationsintervaller for HFO fra < 0,1 til > 50 % [17,18].

Da arsen optræder med en negativ ladning, vil der være forskel på, hvilke overflader arsen kan sorbere til, og hvilke komplekser arsen kan danne. Figur 3.2 viser en generel beskrivelse af fordelingen af overfladeladning for jordkolloider. Er jordkolloidernes overflade netto negativt ladet, vil det frastøde arsenforbindelser. Det betyder, at sorptionen af arsen til hhv. mangan-, jern- og aluminium(hydr)oxider kan forventes, når jordens pH er lavere end hhv. pH 4, 8 og 6. Sorptionen af arsen til lermineraler spiller kun en rolle i jord med pH < 5. Sorption til karbonat vil derimod kun finde sted i jord med 7 < pH < 9. Som Figur 3.2 viser, har jordens pH stor be-

tydning for arsenfrigivelsen. Generelt set øges adsorptionen af arsen, når pH falder.



FIGUR 3.2 GENEREL BESKRIVELSE AF FORDELINGEN AF OVERFLADELADNING FOR JORDKOLLOIDER [19,19]

Interaktionen af arsen og organisk materiale (f.eks. humussyrer) er ikke vist i figuren ovenfor. På grund af arsens negative overfladeladning vil man kun forvente begrænset interaktion (f.eks. sorption/kompleksdannelse) mellem arsen og organisk stof [19], som typisk også er negativt ladet. Weng et al. viser da også, at adsorptionen af humus- og fulvussyre fører til desorption af arsenat fra HFO [20]. Flere undersøgelser har dog vist, at der sker en kompleksdannelse mellem arsen og jern-humussyre-komplekser [21-24].

For andre anionkomplekser som fosfat (PO_4^{3-}), karbonat (CO_3^{2-}), hydrogenkarbonat (HCO_3^-) og silicium (H_4SiO_4) vil adsorption på overflader af mineraler på grund af deres negative ladning foregå i konkurrence med arsen [12].

4 Materialer og metoder

4.1 PRØVETAGNING OG FORBEHANDLING

Der er udtaget prøver af jord forurennet med blyarsenat fra to kendte frugtplanter - Strandhaven 3-5 i Guldborg (efterfølgende kaldet Guldborg Have) samt Gl. Hestehauge i Svendborg (efterfølgende kaldet Gl. Hestehauge).

For Gl. Hestehauge repræsenterer niveauet for arsen det maximale, der er fundet i frugtplantagen, mens niveauet for arsen i Guldborg Have repræsenterer gennemsnitsværdien. Guldborg Have blev renset op og i første omgang blev det forsøgt at finde egnede prøver i den udstykning, der er blevet renset op. Da denne jord ikke indeholdt væsentlige mængder arsen, blev derfor udtaget prøver fra et haveareal på Strandhaven 3-5, som ligger adskilt fra den udstykning, der er renset op.

Udtagning af jordprøverne er foretaget af Niras A/S og Outzen Pro. Jordprøverne er anvendt i følgende analyser/laboratorieforsøg:

- Analyse af indhold af As, Pb og TOC
- Analyse af reaktive overflader (HFO)
- Bestemmelse af speciering af arsen
- Bioopløselighedstest (indledende tests som kontrol af testmetoden og bioopløselighedstest på jord fra frugtplanterne)
- pH-statisk udvaskningstest på én jordprøve
- Bestemmelse af pH i jordprøverne.

Fra hver lokalitet er der udtaget delprøver fra 0-0,25 m u. t, som er sammenstukket til én blandprøve. Blandprøverne blev homogeniseret i en spand og herefter overført til rilsanposer. Inden delprøverne blev udtaget, blev græstørven skrabet af jorden. I Bilag 2 findes en oversigt over prøvetagningslokaliteterne. Der er udtaget i alt 3 blandprøver i Guldborg Have og 6 blandprøver i Gl. Hestehauge.

Prøverne blev leveret hos DHI, hvor de blev registreret med et ID nummer og opbevaret på køl (4 °C) indtil analysering og testning. Ved registrering er prøvevægt for hver prøve noteret (se Tabel B 1 i Bilag 2).

For alle 9 jordprøver er der i forbindelse med udvælgelsen af egnede jordprøver til testen gennemført en homogenisering af prøven og frasortering af store sten, grene/rødder og lignende. Prøverne er efterfølgende blevet sigtet til < 4 mm, og repræsentative delprøver til indledende faststofanalyser, pH-statisk test og bioopløselighedstest er udtaget. Delprøverne er udtaget som nedstik med et prøvetagningsrør. For hver frugtplante er der udvalgt 2 prøver til testning. De udvalgte prøver er meget ens og har karakter af muldjord.

Forbehandlingen af delprøverne til bioopløselighedstest er gennemført som beskrevet i testmetoden (Bilag A til Miljøprojekt nr. 1088, 2006 [4]).

Mindst 250 g jord er udtaget fra delprøven og tørret ved 40 °C. Sten, grene og lignende over 2 mm er frasorteret manuelt, jordaggregater er knust forsigtigt, og evt. tilbageværende sten etc. er frasorteret. Jorden er derefter sigtet til < 2 mm og homogeniseret. Fra de homogeniserede jordprøver er der udtaget repræsentative delprøver til faststofanalyse, bioopløselighedstest, analyse af reaktive overflader samt en bestemmelse af arsens kemiske form i jord (efterfølgende kaldet speciering af arsen). Til test og faststofanalysen benyttes altså fraktioner mindre end 2 mm.

4.2 ANALYSE AF JORDPRØVER

Indledningsvis blev der udtaget delprøver af alle ni jordprøver, som blev sendt til analyse for indhold af As og Pb (valgt på grund af forurening med blyarsenat) samt TOC i jorden. De indledende analyser er gennemført af Milana A/S, og resultaterne heraf kan ses i Bilag 3. På baggrund af resultaterne er fire prøver (to fra hver plantage) udvalgt til efterfølgende testning:

- Gl. Hestehauge – R-016-11, R-017-11
- Guldborg Have – R-019-11, R-021-11

Kriterierne for udvælgelsen af jordprøver blev fastsat af Region Sjælland i samråd med Miljøstyrelsen. Forureningsindholdet i jorden skulle være repræsentativt for hver frugtplantage, og arsenindholdet i jorden skulle helst ligge tæt på jordkvalitetskriteriet på 20 mg/kg TS. Tidligere resultater havde vist, at indholdet af Pb ligger under afskæringskriteriet.

For de fire udvalgte prøver blev der på det forbehandlede (dvs. tørret, sigtet til < 2mm, homogeniseret) prøvemateriale, som er udtaget til testen, gennemført en analyse af prøvernes indhold af As og Pb samt TOC. Analysen er gennemført af Eurofins A/S. Resultaterne findes i Bilag 4. Analyser af reaktive overflader, dvs. af Fe/Al-(hydr)oxider, i de udvalgte jordprøver er gennemført af ECN i Holland ved hjælp af selektiv kemisk ekstraktion, idet:

- mængden af amorfe og krystallinske Fe- (hydr)oxider blev bestemt ved ekstraktion med hhv. ascorbat og dithionit i henhold til Kostka og Luther III [25]
- mængden af amorfe Al-(hydr)oxider blev bestemt ved oxalatekstraktion i henhold til Blakemore et al. [26]

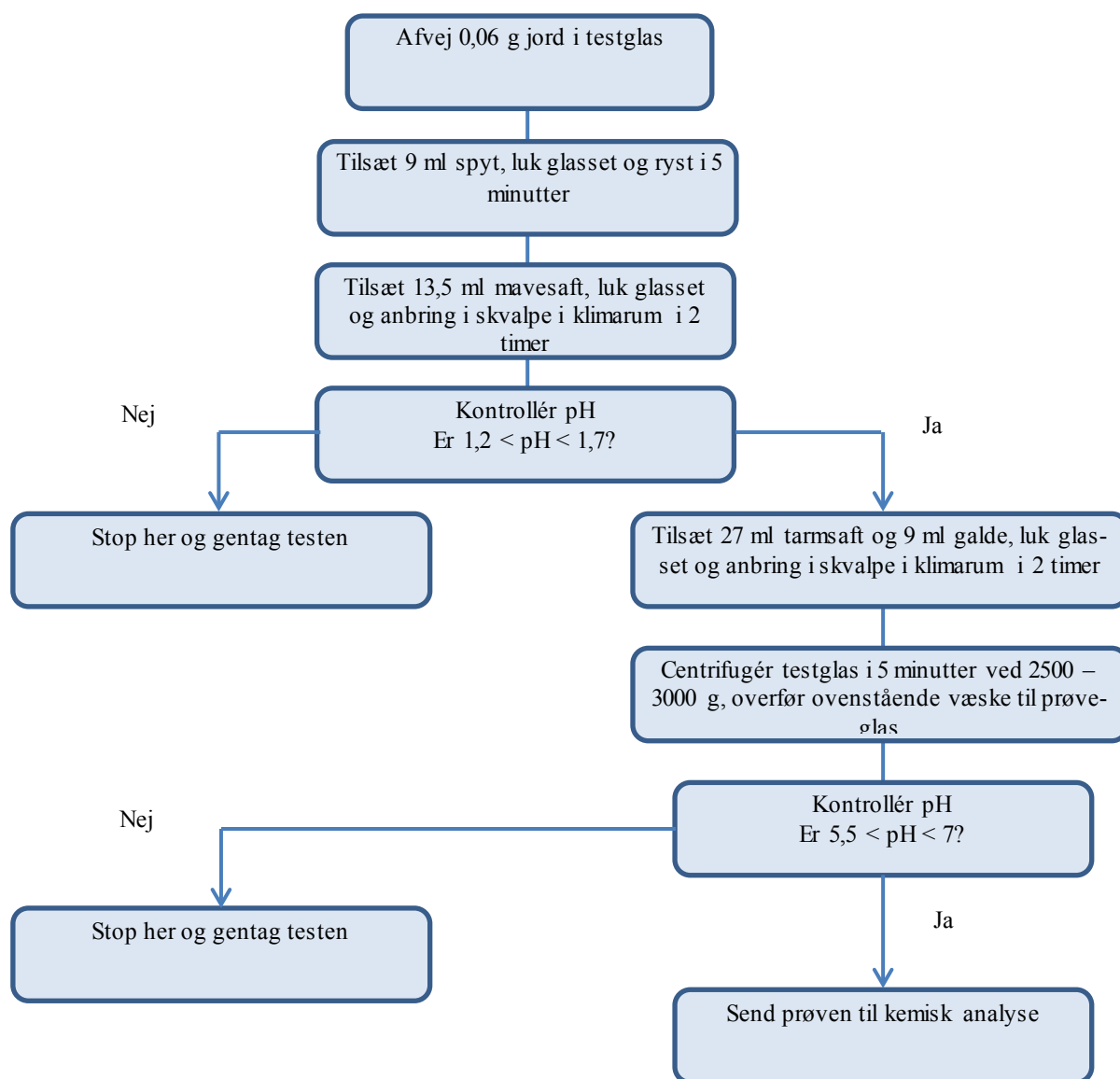
Analyserapporten findes i Bilag 5.

Bestemmelse af speciering af arsen er bestemt ved analyse udført af Fødevareinstituttet på DTU. Den anvendte metode følger principperne i Montperrus et al. [27] og giver mulighed for at bestemme indholdet af hhv. uorganiske former af arsen (arsenit, As (III) og arsenat, As (V)) og organiske former af arsen (monomethylarsonsyre – MA, dimethylarsinsyre – DMA) i jorden. Analyserapporten findes i Bilag 6.

4.3 BIOOPLØSELIGHEDSTEST

På baggrund af erfaringer fra litteraturstudiet om bioopløselighed af arsen [2] er bioopløselighedstestene i denne undersøgelse gennemført med modificeringer i forhold til den i Bilag A til Miljøprojekt nr. 1088, 2006 [4] beskrevne metode. I de gennemførte test er der anvendt et jord-væskeforhold på 1:1.000, dvs. der anvendes 0,06 g jord i stedet for 0,6 g jord.

Desuden er pH-kriteriet for mavesegmentet i den modificerede metode 1,2 < pH < 1,7 i stedet for pH < 1,8. En skematisk oversigt over testmetoden, som den er brugt i dette projekt (dvs. med de nævnte modifikationer), er vist i Figur 4.1. Bemærk, at fordøjelsesvæskerne ”spyt”, ”mavesaft” og ”tarmsaft” er syntetiske væsker, der er fremstillet jf. testmetoden.



FIGUR 4.1 SKEMATISK OVERSIGT OVER TESTMETODEN TIL UNDERSØGELSE AF BIOOPLØSELIGHED, SOM DEN ER ANVENDT I NÆRVÆRENDE PROJEKT

4.3.1 Kontrol af testmetoden

For at sikre fornøden kvalitet af test for bioopløselighed er der i forbindelse med testning af jordprøverne fra frugtplantagen opstillet krav til analyse- og testkvalitet (Tabel 4-1). Kravene er formuleret i overensstemmelse med Miljøprojekt nr. 1088 [4].

Erfaring fra tidligere test af bioopløseligheden har vist, at analysen af testopløsninger (ekstrakterne) kan give problemer. For at sikre den fornødne analysekvalitet blev der gennemført nogle indledende analyser af kontrolprøver, inden testningen af jordprøverne blev påbegyndt. De indledende analyser omfattede ekstrakter fra:

- 2 blindprøver – tomme glas, hvor der kun tilsættes de syntetiske fordøjelsesvæsker,

- 2 doseringsreferencer – I testen med doseringsreferencen er der i stedet for jord anvendt 0,5 ml stamopløsning af 49,974 mg natriumarsenat opløst i 1 l milli Q-vand ("ultrarent vand", typisk oprenset i osmo-seanlæg).
- samt 2 referencejorde (standard reference material, SRM 2711 og 2710) – med et kendt (og certificeret) indhold af arsen.

Ekstrakterne er fremkommet i en indledende bioopløselighedstest for de 6 prøver.

Blindprøverne inkluderes for at tjekke detektionsgrænsen for testopløsningen. Fra doseringsreferencen får man kontrol af genfindning i en syntetisk kontrolprøve. For at få en indikation af hvor stor reproducerbarheden af testen er, inkluderes referencejorde. Resultater fra de indledende tests sammenlignes med litteraturværdier for bioopløseligheden af referencejordene, som er fremkommet med samme metode.

TABEL 4-1 OPSUMMERING AF KRAV TIL KVALITET AF ANALYSE OG TEST

Matrice	Formulering af krav	Detektionsgrænse
Analyse af faststof i jord	Kravet til detektionsgrænsen for jordanalysen er sat til 1/10 af jordkvalitetskriteriet for arsen (20 mg/kgTS)	2 mg/kg TS
Analyse af testopløsning	Kravet til detektionsgrænsen for analysen af testopløsningen er sat til 10 gange den teoretiske detektionsgrænse for analysen (Eurofins A/S oplyste, at den analytiske detektionsgrænse for As er 0,2 µg/l)	2 µg/l
Test	Kravet til detektionsgrænsen for test af bioopløselighed for arsen er sat til 1/10 af koncentrationen i opløsningen fra testen med jord med indhold svarende til jordkvalitetskriteriet for arsen og 100 % bioopløselighed*	2 mg/kg TS

4.3.2 Bioopløselighedstest på jord fra frugtplantagerne

Efter at resultaterne fra de indledende test var blevet vurderet, blev bioopløselighedstesten for de fire udvalgte jordprøver sat i gang. I henhold til metodebeskrivelsen er der i testen inkluderet en replikat pr. prøvetagningssted, en dobbelttest af doseringsreference og blindprøver samt en jordkontrol (referencejord). For at kunne beregne bioopløseligheden for referencejorden er der gennemført en analyse af arsenindholdet på en delprøve af referencejorden (SRM 2711).

Testopsætningen er vist nedenfor (Tabel 4-2). Laboratoriedata og resultater fra analysen af testopløsningerne, som er gennemført af Eurofins A/S, findes i Bilag 7.

På baggrund af resultaterne fra dobbelttesten med jordprøverne er variationen i testen beregnet (reproducerbarheden). Variationen mellem forskellige testrunder (reproducerbarhed af testen) beregnes ud fra resultaterne for referencejorden fra de to forsøgsrunder (indledende test i forbindelse med

kontrol af testmetoden og bioopløselighedstest på jord fra frugtplantagerne).

TABEL 4-2 TESTOPSÆTNING FOR BIOOPLØSELIGHEDSTEST AF JORD FRA FRUGTPLANTAGERNE

Test af bioopløselighed af arsen i jord fra frugtplantager	
Kontrolprøver	Jordprøver
Blindprøve 1 og 2, Doseringsreference 1 og 2 Referencejord SRM 2711	Gl. Hestehauge: R-016-11A, R-016-11B, R-017-11 Guldborg Have: R-019-11A, R-019-11B, R-021-11

4.4 PH-STATISK TEST OG BESTEMMELSE AF PH I JORD

På en repræsentativ delprøve af R-019-11 (jord fra Guldborg Have) er der gennemført en pH-statisk udvaskningstest med demineraliseret vand som udvaskningsmedie ved et væske-faststof-forhold (L/S) af $L/S = 10$ l/kg. Testen er gennemført i henhold til CEN/TS 14997 [28].

Testen er gennemført ved otte forskellige pH-værdier, $pH=2,4,6, 7, 9, 10, 12$ og 7,6 (jordens egen pH). Otte testbeholdere med en opblanding af prøve- og udvaskningsmedie blev sat op, og under testen, som varer 48 timer, er pH fastholdt ved hjælp af computerkontrolleret feedback-styring og tilsætning af HNO_3 eller $NaOH$. Testen for jordens egen-pH gennemføres uden tilsætning af syre eller base.

Væskeprøverne (eluater) fra testen er efter filtrering igennem et $0,45 \mu m$ membranfilter sendt til Eurofins A/S for analyse for klorid, sulfat, fluorid, DOC/NVOC, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, V, Zn. En akkrediteret DHI test-rapport og analyse-resultater fra Eurofins A/S findes i Bilag 8.

For to prøver (R-019-11/pH-stat/pH 10 og R-019-11/pH-stat/pH 12) var det ikke muligt at filtrere med et $0,45 \mu m$ membranfilter. Der er i stedet for brugt et GFC filter.

Bestemmelsen af pH i jord er gennemført i henhold til ISO 10390 [29] i en 1:5 suspension af jord i en 1 mol/l KCl opløsning.

4.5 GEOKEMISK SPECIERINGSMODELLERING

Ud fra resultater, opnået ved gennemførelse af pH-statisk testning af jorden fra Guldborg Have (R-019-11), har DHI gennemført en geokemisk specieringsberegning. Modelleringen er gennemført ved hjælp af en generisk multi-surface sorptionsmodel for uorganiske forureningsstoffer [30]. Alle beregninger blev udført ved hjælp af ORCHESTRA [31] modelleringsværktøjet, hvor de tre forskellige delmodeller, der er beskrevet nedenfor, blev kombineret. Termodynamiske data fra ORCHESTRA's termodynamiske database MINTeq v4.0 blev anvendt. Ionaktiviteter blev beregnet ved hjælp af Davies ligningen. Moderat oxiderende forhold ($pH + pe = 11$) blev antaget i alle beregninger, da det må antages, at der under prøvetagning og prøveforbehandling er sket en iltning af prøverne. Desuden er det antaget, at alt arsen, som er frigivet i den pH-statiske test, er frigivet som arsenat. Det vurderes at være en rimelig antagelse, da redox-

målingerne viste et redoxpotentiale mellem 143 mV og 643 mV (dvs. oxiderede forhold, se også Figur 6.1).

Det skal bemærkes, at udvaskningen af alle elementer er modelleret samtidigt, dvs. at der er taget højde for konkurrencen mellem de forskellige elementer og reaktive overflader (begrænset kapacitet). Der er ikke foretaget nogen form for justering af de termodynamiske data, som er anvendt i beregningen for at opnå en bedre korrelation mellem eksperimentelle data og modelforudsigelserne. Mængden af CO₃²⁻ i jorden er blevet estimeret ud fra litteraturværdier [32], da det var nødvendigt at inkludere karbonat i modelberegningerne.

Udover opløsning/udfældning af mineralerne er følgende geokemiske kontrollerende mekanismer blevet medtaget under specieringsmodelleringen i ORCHESTRA.

Delmodel 1: Sorption til Fe/Al-(hydr)oxider, dvs. overfladekompleksdannelse og -udfældning af ioner til HFO (hydrous ferric oxide; Fe-(hydr)oxider) blev modelleret ved hjælp af Dzombak og Morel's [33] two-layer model. Amorfe Al-(hydr)oxider (ALO) blev betragtet som for sorptionen potentielt vigtige mineraler, men på grund af manglende termodynamiske data for ALO overflader antages de at opføre sig på samme måde som HFO [34]. Dvs. den samme HFO bindende model blev brugt til beskrivelsen af sorptionen til både Fe- og Al-(hydr)oxider [30].

Delmodel 2: Sorption til opløst (dissolved organic matter – DOM) og partikulært organisk materiale (particulate organic matter – POM) er modelleret ved hjælp af NICA-Donnan modellen [35]. De generiske parametre for sorptionen af metalioner til humussyre i henhold til Milne et al [36] blev anvendt. Der skal gøres opmærksom på, at MINTEQ-databasen ikke tillader modelleringen af sorptionen af arsen til DOM. Beskrivelsen af sorption af organisk stof og arsen kræver, at man definerer stabilitetskonstanter, som ikke var tilgængelige (se i øvrigt [8,21]).

Mængden af DOM blev estimeret baseret på NVOC-analyseresultatet fra den pH-statistiske test og fremgangsmåden beskrevet af Dijkstra et al [30], dvs. det antages, at 50 % af DOM består af reaktiv humussyre, og at 50 % af humussyren består af kulstof. Mængden af POM i jorden, dvs. ekstraherbar humussyre og fulvussyre, er estimeret ud fra Van Zomeren and Comans [37].

Delmodel 3: Sorption til permanent ladede leroverflader blev simuleret med en Donnan-model, hvor en overfladeladning på 0.25 eq/kg og et Donnan-volumen på 1 l/kg (der kan betragtes som gennemsnitlige værdier for illitiske lerminerale) blev antaget. Mængden af lerminerale <2 µm blev estimeret baseret på Dijkstra et al [30].

5 Resultater

5.1 FORURENINGSINDHOLD

I Tabel 5-1 ses resultaterne fra analysen af jordprøverne, udført af Eurofins A/S. Resultaterne fra Milana A/S er ikke diskuteret her, da de udelukkende blev anvendt til udvælgelsen af egnede jordprøver. Resultaterne findes dog i Bilag 3.

Som det kan ses, ligger indholdet af arsen hhv. omkring og over niveauet for jordkvalitetskriteriet for arsen (20 mg/kg TS) – hvilket var et kriterium for udvælgelsen af jordprøverne. Desuden ligger indholdet af arsen (og bly) i jord fra Gl. Hestehauge og Guldborg Have på nogenlunde samme niveau. Indholdet af bly ligger i alle prøver indenfor rådgivningsintervallet for bly – dvs. over jordkvalitetskriteriet på 40 mg/kg TS, men under afskærringskriteriet på 400 mg/kg TS. Indholdet af total organisk kulstof (TOC) ligger på et niveau, som er forventeligt for jord.

TABEL 5-1 INDHOLD AF ARSEN, BLY, TOC SAMT TØRSTOF I JORDPRØVER, ANALYSER ER GEMMENFØRT AF EUROFINS A/S

DHI prøve ID	As ISO17294m/ ICPMS*	Pb ISO17294m/ ICPMS*	Tørstofind- hold DS 204	ISO10694
	mg/kg TS	mg/kg TS	%	mg/kg TS
Gl. Hestehauge				
R-016-11	45	150	98	24 000
R-017-11	30	110	98	19 000
Guldborg Have				
R-019-11	30	140	99	13 000
R-021-11	37	220	99	16 000

* SVARER TIL OPLUKNING IHT. DS 259

Resultaterne fra analysen af referencejorden SRM 2711 er vist i Tabel 5-2. Som det kan ses, ligger de af Eurofins A/S målte resultater indenfor den certificerede gennemsnitsværdi ± 95 % konfidensinterval.

TABEL 5-2 RESULTATER FRA ANALYSE AF REFERENCEJORD SRM 2711 SAMMENHOLDT MED DE CERTIFICEREDE VÆRDIER [4]

SRM 2711	As	Pb
ISO17294m/ ICPMS (Eurofins A/S) (mg/kg TS)	100	1200
Ekspanderet måleusikkerhed (2 x RSD %) (%)	30	30
Certificeret værdi (gennemsnit ± 95 % konfidensinterval) (mg/kg TS) [38]	105 \pm 8	1162 \pm 31

5.2 REAKTIVE OVERFLADER OG SPECIERING AF ARSEN

Resultaterne fra analysen af reaktive overflader (hydrous ferric oxide – HFO) er vist i Tabel 5-3. Som det kan ses, er mængden af reaktive overflader i jorden fra Gl. Hestehauge ca. dobbelt så højt som i jorden fra Guldborg Have. Desuden viser resultaterne, at indholdet af amorf Fe/Al-(hydr)oxider er højere sammenlignet med krystalline Fe-(hydr)oxider –

hhv. en faktor 10 for jord fra Gl. Hestehauge og en faktor 3-4 for jord fra Guldborg Have. Detaljerede analyseresultater af reaktive overflader er vist i Bilag 5.

TABEL 5-3 RESULTATER FRA ANALYSEN AF REAKTIVE Fe/AL-(HYDR)OXIDE OVERFLADER OPGIVET SOM SUM HFO.

Frugtplantage	Prøve-ID	Sum HFO (kg/kg)	Amorfe Fe/Al- (hydr)oxider (kg/kg)	Krystalline Fe- (hydr)oxider (kg/kg)
Gl. Hestehauge	R-016-11	8,77E-03	7,88E-03	8,94E-04
	R-017-11	8,83E-03	7,98E-03	8,55E-04
Guldborg Have	R-019-11	4,75E-03	3,74E-03	1,02E-03
	R-021-11	4,56E-03	3,65E-03	9,17E-04

Bestemmelsen af arsens speciering viste, at arsenat var den klart dominerende form af arsen i alle fire jordprøver (se Tabel 5-4). Som det kan ses, er der ikke signifikant forskel på koncentrationen af arsenat og total arsen. Det skal bemærkes, at ethvert analyseresultat er behæftet med en måleusikkerhed og resultaterne inkluderer et estimat for det. Der er tydeligt overlap mellem de to koncentrationer – arsenat og total arsen - hvilket stemmer overens med analyserne af arsens speciering, hvor arsenat var den dominerende species i prøverne.

TABEL 5-4 RESULTATER FRA ANALYSEN AF ARSENSPECIERING

Prøve	Arsenat-koncentration (mg/kg)	Total As (mg/kg)	Extraktions- effektivitet (%)
R-016-11	41,5 +/- 2,3	45 +/- 13,5 *	92,2
R-017-11	28,3 +/- 1,6	30 +/- 9,0*	94,3
R-019-11	30,6 +/- 1,7	30 +/- 9,0*	102,1
R-021-11	33,6 +/- 1,9	37 +/- 11,1*	90,8
NIST2709A (referencejord)	7,8 +/- 0,4	10,5 +/- 0,3**	74,1

* RESULTATER FRA EUROFINS; ** CERTIFICERET KONCENTRATION FOR REFERENCEJORDEN

Optages arsenat i kroppen [39], kan det omdannes til arsenit. Arsenat vil blive biometyleret i kroppen til monomethylarsonat (MA) og dimethylarsinat (DMA) (og hos visse organismer til trimethylarsine oxid, TMAO). I denne proces vil arsenat blive reduceret til arsenit, som derefter videredannes til MA og DMA). MA og DMA udskilles i urinen og anvendes ofte som biomarkører for eksponering til uorganisk arsen.

Biometylering af arsen anses som en rensningsproces, idet de methylerede former for arsen er mindre toksiske end As(V). Derudover letter methyleringen fjernelsen af arsen fra kroppen/organismen ved udskillelse af vandopløselige former, såsom MA og DMA, eller ved fordampning som methylarsin derivater.

5.3 BIOOPLØSELIGHEDSTEST

Detaljerede resultater fra beregningen af testresultater/bioopløselighed for de indledende test og for bioopløselighedstest på jord fra frugtplantagerne findes i Bilag 9.

5.3.1 Kontrol af testmetoden

Resultaterne fra de indledende bioopløselighedstest viste, at krav til detektionsgrænsen for analysen af testopløsninger og til test er opfyldt. Genfindingen i doseringsreferencen er 98 % for begge doseringsreferencer. Det betyder, at kvalitetskriterierne for testning af bioopløselighed er overholdt.

For at vurdere variationen (reproducerbarheden) i testen, er resultaterne for de to referencejorde sammenlignet med testresultater, fundet i litteraturen. For de to referencejorde er der i de indledende test opnået en biotilgængelig koncentration på hhv. SRM 2711 78 mg/kg TS og SRM 2710 408 mg/kg TS (se Tabel 5-5). Der er kun fundet et testresultat [40], hvor testen er gennemført med præcis samme modificerede metode som i denne undersøgelse. I denne test er referencejord SRM 2710 undersøgt, og en biotilgængelig koncentration på 316 mg/kg TS er afrapporteret. Sammenligning af de to resultater viser en forskel i forhold til DHI's resultat på 25 %. Ved beregning af DHI's resultat for SRM 2710 efter Wragg et al. [40] fås en bioopløselig koncentration på 390 mg/kg (i stedet for 408 mg/kg), hvilket betyder, at variationen ville være ca. 21 %. En variation på 20-25 % er ifølge erfaringer fra BARGE [41] acceptabelt og kan forventes, når testen samt analyserne er gennemført af forskellige laboratorier.

TABEL 5-5 BIOTILGÆNGELIG KONCENTRATION AF AS I REFERENCEJORD – SAMMENLIGNING AF RESULTATER OPNÅET I TIDLIGERE UNDERSØGELSER MED RESULTATER FRA DE INDLEDENDE BIOOPLØSELIGHEDSTEST

Referencejord	Wragg et. al [40,42]	DHI	
Biotilgængelig koncentration af As	mg/kg TS	mg/kg TS	Variation (%)
SRM 2710	316	408	25
SRM 2711	-	78	
Jordmængde i testen (g)	0,06	0,06	

5.3.2 Bioopløseligheder for jord fra frugtplantagerne

Tabel 5-6 viser resultaterne fra bioopløselighedstest med jordprøver fra de to frugtplantager. Kvalitetskriterierne for testning af bioopløselighed er overholdt (se også bilag 9). Resultaterne af bioopløseligheden af arsen er vist som relativ bioopløselighed (%), som er forholdet mellem den bioopløselig fraktion i jorden og den bioopløselig fraktion i doseringsreferencen. Baseret på den relative bioopløselighed og koncentrationen i jorden beregnes den biotilgængelige koncentration.

Resultaterne viser relative bioopløseligheder mellem 51 % og 82 %. Som det kan ses, er den relative bioopløselighed af arsen lidt højere for jord fra Guldborg Have (66 % og 82 %) sammenlignet med jord fra Gl. Hestehauge (51 % og 65 %).

TABEL 5-6 RESULTATER FRA BIOOPLØSELIGHEDSTEST MED JORD FRA TO FRUGTPLANTAGER – GL. HESTEHAUGE R-016-11, R-017-11; GULDBORG HAVE – R-019-11, R-021-11

Resultat oversigt		R-016-11*	R-017-11	R-019-11*	R-021-11
ARSEN		Gl. Hestehauge		Guldborg Have	
Koncentration i testopløsning	mg/l	0,030	0,016	0,0205	0,031

Faststofindhold	mg/kg TS	45	30	30	37
Relativ bioopløselighed	%	65	51	66	82
Biotilgængelig koncentration	mg/kg TS	29	15	20	30

* FOR DOBBELTPRØVER ER GENNEMSNITSVÆRDIER BENYTTET TIL BEREKNING AF BIO-OPLØSELIGHEDEN

I Tabel 5-7 er variationen i resultaterne vist – dels som variation mellem dobbeltprøver (A og B-prøver) og dels som variation mellem testrunderne. Som det kan ses, er variationen i resultaterne for dobbeltprøver forholdsvis lille (hhv. 6 og 7 %). I den videre resultatbehandling benyttes gennemsnit af dobbeltbestemmelserne for bioopløseligheden.

Variationen mellem testrunderne kan beregnes for referencejord SRM 2711, som er testet i de indledende tests, og som er medtaget som kontrolprøve under testning af jordprøverne fra frugtplanterne. Variationen for de to resultater ligger på 24 %, hvilket svarer til, hvad der er beregnet ved sammenligning af DHI's resultater med et andet laboratorium (se Tabel 5-7).

TABEL 5-7 BEREKNING AF VARIATION I TESTRESULTATERNE – VARIATIONEN I RESULTATERNE FOR REFERENCEJORD SRM 2711 ER ET UDTRYK FOR TESTENS REPRODUCERBARHED, OG FORSKELLEN MELLEM REPLIKATERNE A OG B ER ET UDTRYK FOR REPETERBARHEDEN

Beregninger		SRM2711	SRM2711	R-016-11A	R-016-11B	R-019-11A	R-019-11B
Biotilgængelig koncentration	mg/kg TS	78*	62**	30	28	21	19
Variation	%	24		7		6	

* RESULTAT FRA DEN INDLEDENDE BIOOPLØSELIGHEDSTEST ** RESULTAT OPNÅET I FORBINDELSE MED BIOOPLØSELIGHEDSTEST PÅ JORD FRA FRUGTPLANTAGERNE

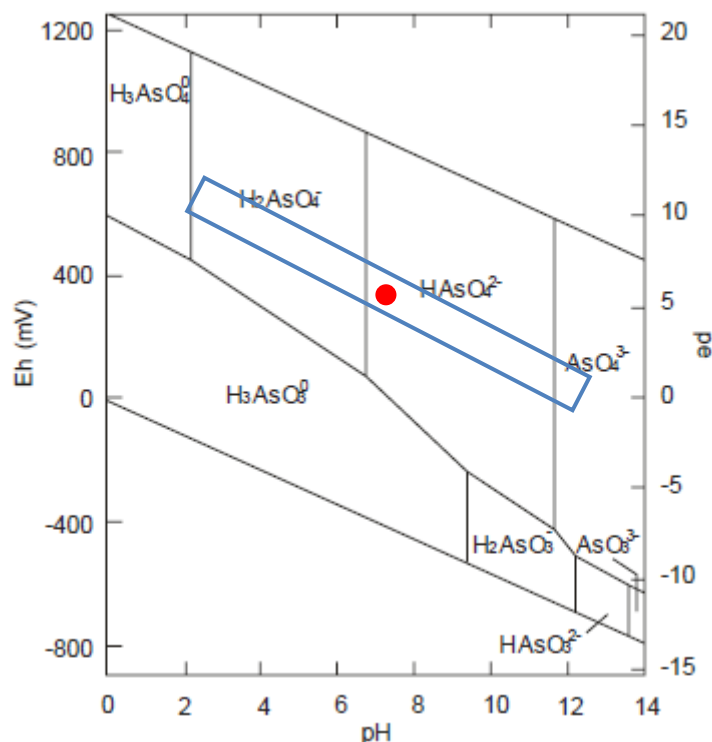
Variationen mellem testrunderne (reproducerbarhed) er et udtryk for prøvematerialets inhomogenitet, dag til dag variationen i testen og dag til dag variationen i analyserne. Analyseresultaterne for doseringsreferencen fra to forskellige dage peger ikke på betydelig variation fra dag til dag for test og analyse. Derfor må dag til dag variationen på 24% for referencejord anses hovedsageligt som udtryk for inhomogenitet i materialet. Derudover skal det bemærkes, at variationen for referencejord SRM 2711 er beregnet på baggrund af kun 2 måleresultater.

5.4 PH-STATISK TEST OG PH I JORDEN

På en jordprøve fra Guldborg Have (R-019-11) er der gennemført en pH-statisk udvaskningstest. Forsøgsbetingelserne (pH, redoxpotentiale) i testen er tegnet ind i Figur 5.1. Udvalgte resultater fra den pH-statiske test er vist i Figur 5.2 som udvasket mængde. Figurer for de resterende resultater findes i Bilag 8. Den udvaskede mængde (mg/kg TS) beregnes ved hjælp af væske-faststof-forholdet (L/S-forhold; som var på L/S= 10 l/kg TS i testen) og den i eluatet målte koncentration (mg/l). Resultaterne fra den pH-statiske test kan benyttes til at vurdere, hvordan frigivelsen af forureningskomponenterne vil ændre sig, når pH-værdien ændres. Jordens egen pH i testen var på pH = 7,6.

For arsen opnås det laveste resultat ved pH 7 (0,034 mg/l, hhv. 0,34 mg/kg TS), mens koncentrationen i eluatet er på 0,4 mg/l ved pH 2 og på 1,1 mg/l ved pH 12 (svarende til en udvasket mængde As på hhv. 4 mg/kg TS og 11 mg/kg TS ved L/S 10 l/kg). For de fleste elementer ses dette V-formede udvaskningsforløb, hvor udvaskningen ved neutral pH er lavest og højere ved hhv. lavere eller høje pH-værdier. Dette betyder, at der ved ændring af jordens pH-værdi ville være risiko for frigivelse af (forurenings)stoffer, som ellers foreligger bundet til jorden. Denne ændring i pH svarer også til de processer, der foregår, når jord udsættes for lave pH-værdier i maven og højere pH-værdier i tarmen.

Figur 5.2 viser desuden resultaterne for frigivelse af Pb, Fe og Al. Som det kan ses, er udvaskningsniveauet ved de forskellige pH-værdier sammenligneligt for Fe og Al, dog lidt lavere for Pb. Udvasningsforløbet er stort set det samme for de tre parametre. En stigning i stoffrigivelsen for Fe og Al ved lave pH'er skyldes sandsynligvis opløsning af Fe/Al-(hydr)oxider. Den høje stoffrigivelse ved høje pH-værdier kunne være et resultat af frigivelsen af hhv. Fe og Al fra humusstofferne, som opløses ved de høje pH'er. Frigivelsen af humusstoffer fra jord ved høje pH-værdier kunne også forklare stigning i NVOC-mængden ved pH > 8. Da interaktionen mellem Fe/Al-(hydr)oxider er en af de processer, som er styrende for tilbageholdelsen af arsen i jord, vil det også påvirke tilgængeligheden af arsen.



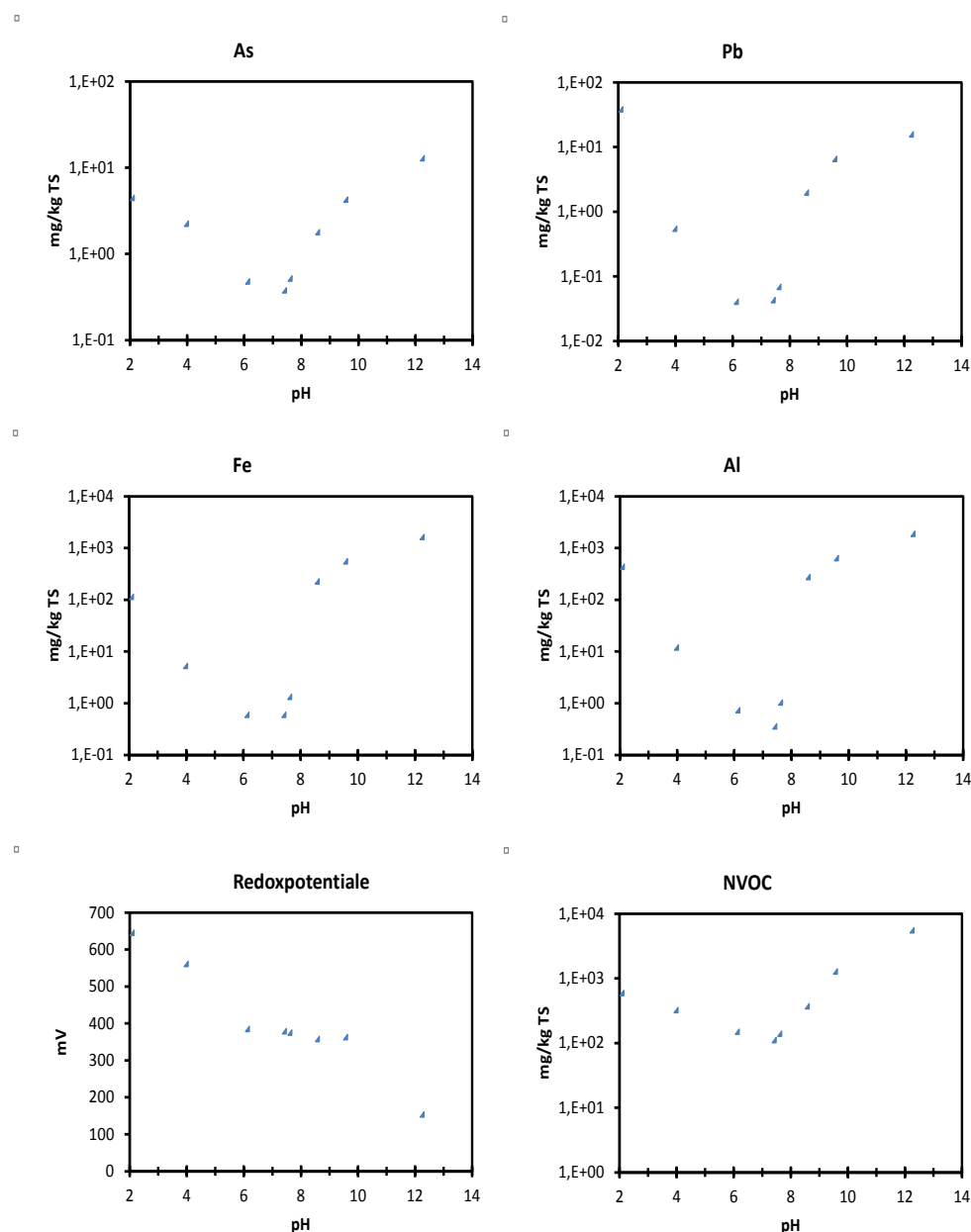
FIGUR 5.1 STABILITETSDIAGRAM FOR ARSEN I VANDIGE OPLØSNINGER VED VARIERENDE SURHEDSGRAD (pH), REDUKTIONSFORHOLD – UDTRYKT SOM MÅLING AF REDOX-FORHOLD (Eh i mV) OG ELEKTRONAKTIVITETEN (pe) [12,12]; DER ER I FORBINDELSE MED PROJEKTET Gennemført en pH-statisk test med en jordprøve fra GULDBORG HAVE. DEN BLÅ FIRKANT INDIKERER FØRSGSBETINGELSERNE I TESTEN, OG DET RØDE PUNKT VISER RESULTATET FOR PRØVENS NATURLIGE pH OG REDOXFORHOLD.

Bestemmelsen af pH i de fire udvalgte jordprøver viste, at der var forskel på jord-pH for de to frugtplantager (se Tabel 5-8). Prøverne fra Guldborg

Have viste en pH i jorden på 7,2-7,7. Jord-pH var noget lavere i prøverne fra Gl. Hestehauge – hhv. pH 5,5 og 5,6.

TABEL 5-8 RESULTATER AF pH-BESTEMMELSE I JORD

Gl. Hestehauge	Guldborg Have
R-016-11 pH=5,6	R-019-11 pH=7,7
R-017-11 pH=5,5	R-021-11 pH=7,2



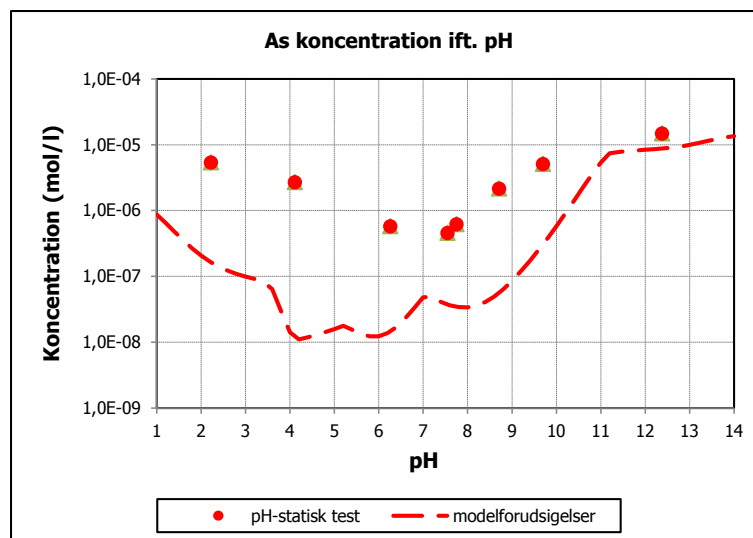
FIGUR 5.2 UDVALGTE RESULTATER FRA pH-STATISK UDVASKNINGSTEST OPGIVET SOM UDVASKEDE MÆNGDE (MG/KG TS) SAMT MÅLINGERNE AF REDOXPOTENTIALE (MV).

5.5 GEOKEMISK SPECIERINGSMODELLERING

For at identificere de mekanismer som er kontrollerende for frigivelsen af arsen, blev resultaterne fra den pH-statiske test og analysen af reaktive overflader anvendt til geokemisk specieringsmodellering for jordprøve R-019-11 (jord fra Guldborg Have). Modelberegningen inkluderede opløs-

ning/udfældning af mineraler, kompleksdannelse med organisk kulstof og leroverflader samt sorption til reaktive overflader, dvs. eksperimentelt bestemte mængder af HFO.

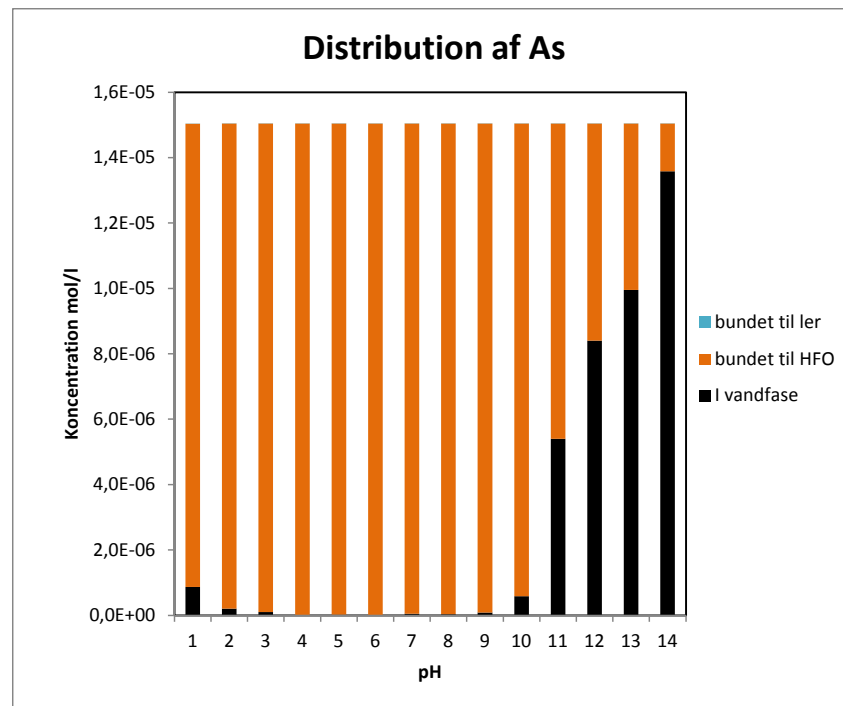
Resultaterne af den geokemiske modellering af As er vist i Figur 5.3. Resultaterne fra den pH-statistiske test er vist som røde punkter. Den røde stiplede linje viser resultatet af modelberegningerne. Figur 8.6 til Figur 8.8 i Bilag 10 viser resultaterne fra modelleringen af de resterende komponenter. For hovedelementerne, sporelementerne og oxyanionerne ses forholdsvis god overensstemmelse mellem resultaterne fra modelberegningerne og de eksperimentelle data. Det betyder, at modelopsætningen var god for de fleste parametre.



FIGUR 5.3 UDVASKNING AF ARSEN SOM FUNKTION AF pH ER VIST SOM RØDE PUNKTER. DEN RØDE STIPLEDE LINJE REPRÆSENTERER MODELFORUDSIGELSER - OPLØSNING / UDFÆLDNING AF MINERALER SAMT SORPTION PÅ HFO OG SORPTION TIL FØLGENDE REAKTIVE OVERFLADER: LER, OPLØSTE HUMUSSYRER OG OPLØSTE FULVUSSYRER, OG PARTIKULÆRT ORGANISK STOF.

For arsen (Figur 5.3) er resultaterne fra modelleringen omkring en faktor 10 lavere end de eksperimentelle data, dvs. modellen underestimerer frigivelsen af arsen. Da modelberegningerne passer godt for de øvrige elementer, tyder det på, at modellen mangler en beskrivelse af processer, der har betydning for frigivelsen af arsen eller at nogle af antagelserne i forbindelse med modelleringen overestimerer, hvor meget arsen, der kan adsorberes/udfældes/komplekseres.

Figur 5.4 viser fasefordelingen for As (arsenat) mellem vandfase og adsorberet til forskellige partikler ifølge modelforudsigelserne. Som det kan ses, er al arsen bundet til reaktive overflader af Fe/Al-(hydr)oxider (HFO) ved pH mellem 4 og 8. Ved meget lave pH-værdier foreligger langt den største del af As som bundet til Fe/Al-(hydr)oxider, mens en mindre del frigives fra de reaktive overflader, dvs. opløses. Ved høj og meget høj pH kan det forventes, at As ligeledes frigives fra Fe/Al-(hydr)oxid-overfladerne, og at det dermed overvejende findes som frit opløst. Som det kan ses af resultater, spiller leroverflader tilsyneladende ingen rolle i fasefordelingen af arsen.



FIGUR 5.4 FASEFORDELING AF AS (ARSENAT) IFØLGE MODELFORUDSIGELSERNE.

6 Vurdering

Nedenfor er resultaterne for denne undersøgelse (se Tabel 6-1) samlet og vurderet. Endvidere er eventuelle sammenhænge mellem bioopløseligheden og jordens egenskaber søgt belyst. Det er dog vigtigt at være opmærksom på, at man på baggrund af det begrænsede datasæt fra denne undersøgelse ikke kan gennemføre en egentlig statistisk vurdering af resultaterne for at kunne opstille en generisk sammenhæng mellem bioopløseligheden af arsen og jordens egenskaber.

Kravene til analyse- og testkvaliteten blev opfyldt, og testmetoden kan anses for at være anvendelig til bestemmelse af bioopløseligheden af arsen. Som det kan ses af Tabel 6-1, ligger indholdet af arsen hhv. omkring og over niveauet for jordkvalitetskriteriet for arsen (20 mg/kg TS). Resultaterne viser, at der kan forventes en relativ høj bioopløselighed af arsen fra jorden, både for jord fra Gl. Hestehauge og Guldborg Have – mere end halvdelen af arsen i jorden er biotilgængelig. Dette bekræfter, hvad der er set i en tidligere undersøgelse [2], nemlig at der kan forventes højere bioopløselighed af arsen i forurenede prøver sammenlignet med ikke forurenede prøver (dvs. prøver med naturligt arsenindhold).

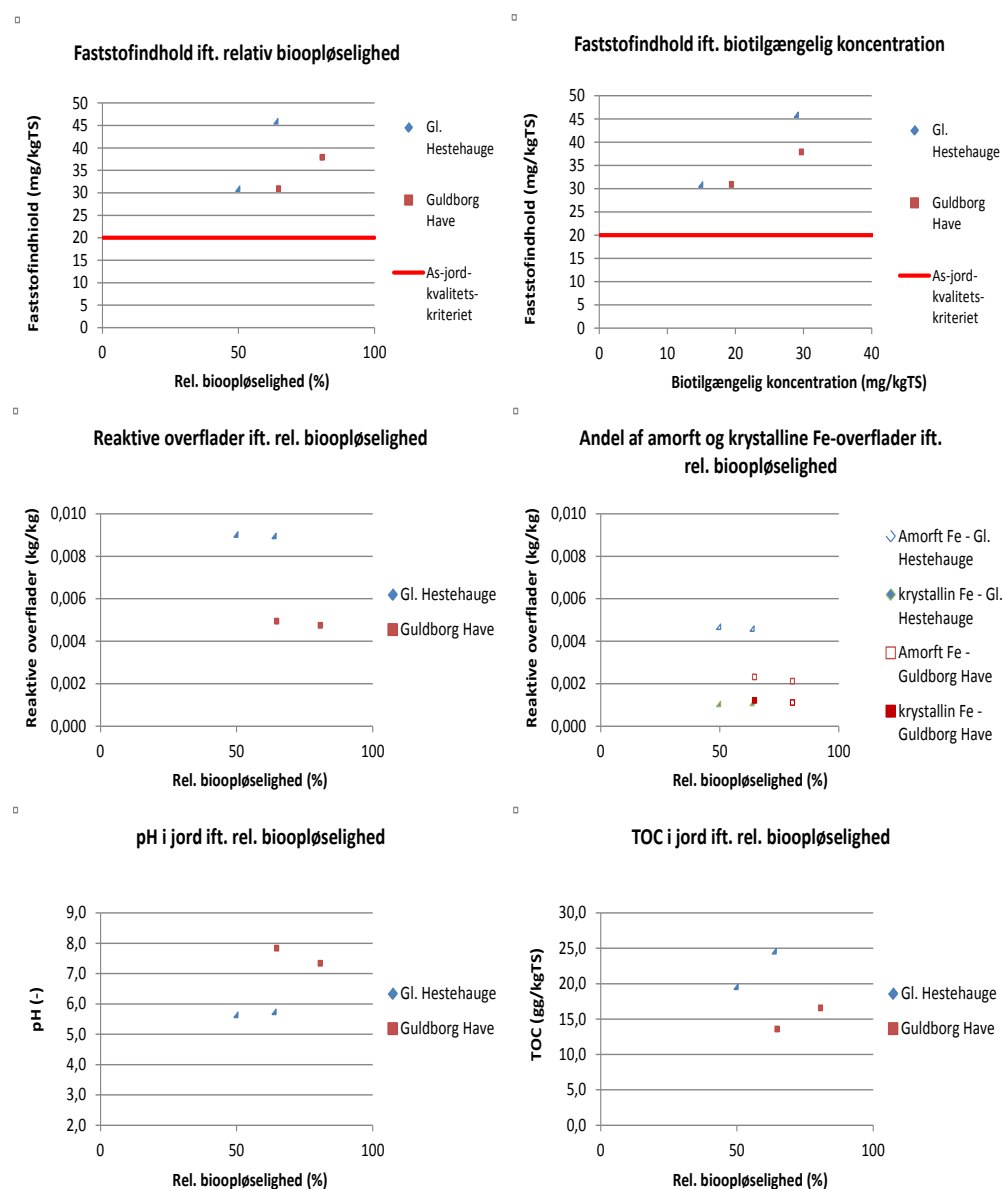
TABEL 6-1 OPSUMMERING AF DE VIGTIGSTE RESULTATER

Prøve-ID	Enhed	Gl. Hestehauge		Guldborg Have	
		R-016-11	R-017-11	R-019-11	R-021-11
As- faststofindhold	mg/kg TS	45	30	30	37
Relativ bioopløselighed	%	65	51	66	82
Arsenat-koncentration	mg/kg	41,5	28,3	30,6	33,6
Rel. arsenat-koncentration	%	92,2	94,3	102,1	90,8
Reaktive overflader (HFO)	kg/kg	8,77 E-03	8,83 E-03	4,75 E-03	4,56 E-03
Andel – amorfe HFO	%	89,8	90,3	78,6	79,9
Andel – krystal-line HFO	%	10,2	9,7	21,4	20,1
pH i jorden	-	5,6	5,5	7,7	7,2

Analysen af arsenspecieringen viste, at arsen primært findes som en uorganisk arsenforbindelse - arsenat As (V). De uorganiske arsenforbindelser anses som mere toksiske end de organiske forbindelser [43]. Derudover anses arsin (AsH₃) og arsenit (As(III)) som mere toksiske end arsenat og de organiske forbindelser [8]. Arsenat findes typisk under oxiderede forhold [8], og da jordprøverne er taget fra de øverste jordlag (0-0,25 mut), ville man forvente oxiderede forhold.

For at lette forståelsen for eventuelle sammenhænge mellem bioopløseligheden og jordens egenskaber er der lavet en grafisk fremstilling af de vigtigste resultater i Figur 6.1.

Ser man på resultaterne for hver frugtplantage, viser de, at den relative bioopløselighed af arsen i jord fra Guldborg Have er højere sammenlignet med jord fra Gl. Hestehauge. Desuden tyder resultaterne på, at der er en sammenhæng mellem *bioopløseligheden* og *faststofindhold* – bioopløseligheden er lavere for lavere arsenkoncentration. Sammenlignes derimod resultater for bioopløseligheden for hele datasættet (dvs. for alle fire jordprøver og uden at tage hensyn til, hvilken frugtplantage jordprøverne stammer fra), ses det, at bioopløseligheden tilsyneladende ikke er korreleret til prøvernes faststofindhold. Det må betyde, at det er forskellene i jordens egenskaber for de to frugtplantager, som må have en indflydelse på bioopløseligheden.



FIGUR 6.1 GRAFISK FREMSTILLING AF DE VIGTIGSTE RESULTATER I FORHOLD TIL BIO- OPLØSELIGHEDEN; DEN RELATIVE BIOOPLØSELIGHED (%) ER FORHOLDET MELLEM DEN BIOOPLØSELIG FRAKTION I JORDEN OG DEN BIOOPLØSELIG FRAKTION I DOSE- RINGSREFERENCEN. BASERET PÅ DEN RELATIVE BIOOPLØSELIGHED OG KONCENTRATI- ONEN I JORDEN BEREKNES DEN BIOTILGÆNGELIGE KONCENTRATION.

I forhold til andre jordkolloider tilskrives reaktive overflader i form af Fe/Al-(hydr)oxider (HFO) den vigtigste rolle i forbindelse med sorption af arsen. Sammenligningen af de opnåede bioopløseligheder og indholdet af HFO reaktive overflader viser tilsyneladende en korrelation (se Tabel 6-1 og Figur 6.1) - den højeste bioopløselighed opnås for en jord med det laveste indhold af reaktive overflader (R-021-11, Guldborg Have), og den laveste bioopløselighed måles i jordprøven med det højeste indhold af reaktive overflader (R-017-11, Gl. Hestehauge). Dette understøtter, hvad der er konkluderet i andre undersøgelser [13].

Litteraturgennemgangen viste, at arsen, som er bundet til amorfe HFO, er mere mobilt end arsen, der er bundet til krystalline HFO [13], men viste derudover at der på grund af en større reaktiv overflade kan adsorberes mere på amorfe HFO end på krystalline HFO. Resultater fra denne undersøgelse bekræfter dette. Bioopløseligheden er højere i prøver med et lavt indhold af amorfe overflader, og selvom indholdet af krystalline reaktive overflader stort set er ens, opnås forskellige bioopløseligheder. Det tyder på, at det er reaktive overflader af amorfe HFO, som er styrende for mobiliteten og bioopløseligheden af arsen.

Mens *pH i jorden* fra Gl. Hestehauge blev målt til 5,5-5,6, var resultaterne lidt højere for jord fra Guldborg Have – $pH=7,2-7,7$. I Figur 6.1 er *pH i jord* vist i forhold til den relative bioopløselighed. Resultaterne tyder på, at bioopløseligheden er lavere ved lavere *pH i jorden*. Resultaterne fra den *pH*-statiske test viser imidlertid, at frigivelsen af arsen er en smule højere ved $pH=5,5-5,6$ end ved $pH=7,2-7,7$.

En mulig sammenhæng mellem jordens indhold af organisk stof (her TOC) og bioopløseligheden er også undersøgt. Af diagrammet i Figur 6.1 fremgår det, at der tilsyneladende ingen sammenhæng er mellem TOC-indholdet i jord og bioopløseligheden, hvis man sammenligner resultaterne for alle fire prøver og ikke tager hensyn til, hvilken frugtplantage prøverne stammer fra. Ser man derimod på resultaterne for hver frugtplantage, viser resultaterne, at bioopløseligheden er højere i jord med højere TOC-indhold.

Resultaterne fra den *geokemiske modellering* bekræfter, at HFO reaktive overflader er styrende for sorptionen af arsen i jordprøven fra Guldborg Have. Modelleringen viste, at arsen ved *pH*-værdier omkring 4 til 8 er adsorberet til HFO reaktive overflader, mens det frigives ved *pH*-værdier, som er hhv. under 4 og over 8. Det svarer til, at der i bioopløselighedstestens første segment (mavesegmentet, $1,2 < pH < 1,7$) sker en frigivelse af arsen fra reaktive overflader. Ved meget lave *pH*-værdier kan det sandsynligvis også forventes, at HFO reaktive overflader opløses, hvilket ville svare til resultaterne for frigivelse af Fe og Al i den *pH*-statiske test, som er gennemført. Når *pH* hæves i bioopløselighedstestens næste fase (tarmsegment, $5,5 < pH < 7$), vil arsen igen adsorbere/udfælde. Sorptionen vil formentlig ske i konkurrence mellem arsen og andre (organiske) ioner, som også er set i andre undersøgelser [8,13,44].

Resultaterne fra den geokemiske modellering viste, at modelberegningerne underestimerer frigivelsen af arsen. Da modelberegningerne passer godt for de øvrige elementer, tyder det på, at modellen mangler en beskrivelse af processer, der har betydning for frigivelsen af arsen, eller at nogle af antagelserne i forbindelse med modelleringen overestimerer, hvor meget arsen

der kan adsorberes/udfældes/komplekseres. For den undersøgte jord fra Guldborg Have var den naturlige pH på 7,7. I dette pH-område er karbonat- og jernoverflader relevant for adsorptionen af arsen (se Figur 3.2). Jordens karbonatindhold er estimeret ud fra litteraturværdier – og muligvis underestimeret for jord fra Guldborg Have - hvilket kunne være en mulig årsag til forskellen i modelberegningen og testresultater. Det er endvidere antaget, at den totale mængde af reaktive Fe- og Al-overflader bidrager til sorptionen af arsen. Interaktionen mellem arsen og organisk stof (DOM – dissolved organic matter) og konkurrencen af arsen med fosfat var ikke inkluderet i modelleringen, men bliver i litteraturen nævnt som relevante faktor for mobiliteten af arsen. Desuden er mængden af DOM estimeret ud fra NVOC-koncentrationen og litteraturværdier.

7 Anvendelse af test for bioopløselighed i risikovurdering

I Miljøprojekt 1088, 2006 [4] blev det vist, at reduceret human bioopløselighed (bioaccessibility) under visse forudsætninger kan tages i betragtning ved individuel risikovurdering af grunde med forurennet jord. Bioopløseligheden bruges som supplement i situationer, hvor resultatet af en totalanalyse ligger tæt ved grænseværdier, og hvor forureningens bioopløselighed er forholdsvis lav.

Som fremgangsmåde til at vurdere bioopløselighed mod en kriterieværdi anbefales det i Miljøprojekt 1088, 2006 [4] at bruge en metode, der benytter en reduktion i jordkoncentration med den relative bioopløselighed. Ved at multiplicere måleresultatet for totalkoncentrationen i jordprøven (f.eks. 31 mg As/kg TS) med bioopløselighedsfaktoren for den relative bioopløselighed (f.eks. 65 % for en prøve R-016-11 fra Gl. Hestehauge, som vil give faktoren 0,65) beregnes jordens indhold af bioopløselig forurening for den pågældende jordforurening: F.eks. $31 \text{ mgAs/kgTS} \times 0,65 = 20,15 \text{ mgAs/kgTS}$. Denne reducerede værdi kan i en risikovurdering sammenlignes med jordkvalitetskriteriet (20 mgAs/kgTS).

Det ville dog være betænkelig at basere en konkret risikovurdering for Guldborg Have og Gl. Hestehauge på de nuværende få data for bioopløselighed. Desuden er der endnu ikke tilstrækkeligt datagrundlag til at vurdere variabiliteten i relativ bioopløselighed af arsen for den undersøgte type grunde (frugtplantager) med henblik på evt. at anbefale en udtagning af et tilstrækkelig antal prøver til bioopløselighedstest.

I Danmark findes der i dag ingen konkret vejledning i anvendelsen af test for bioopløselighed i risikovurdering på forurenede grunde, og Miljøprojekt 1088, 2006 [4] anbefalede da også at ”anvendelsen af test for bioopløselighed bør understøttes på 3 konkrete punkter:

- *En konkret vejledning i anvendelsen af test for bioopløselighed i risikovurdering på forurenede grunde udarbejdes med udgangspunkt i dette projekts (Miljøprojekt 1088, 2006 [4]) resultater og omfattende mindst forudsætninger for testanvendelse, metodeanvisning, beregninger, nødvendigt antal testede prøver og kvalitetskontrol af tests*
- *Anvisning af et homogent og stabilt kontrolmateriale, der skal benyttes i kvalitetskontrol af tests*
- *Opsamling og vurdering af testdata og kontroldata efter 1 års anvendelse.*

7.1 FREMGANGSMÅDE OG ADMINISTRATIV PRAKSIS I ANDRE LANDE

Der er i forbindelse med projektet gennemført en opsummering af fremgangsmåde og administrativ praksis i andre lande i forbindelse med anvendelsen af resultater fra bioopløselighedstest i risikovurdering. Denne opsummering er gennemført for Tyskland og Sverige samt UK, Holland,

USA, Canada, Australien og New Zealand (dvs. nabolande til Danmark og/eller lande, der i forskelligt omfang anvender bioopløselighedstest).

Oplysningerne er indsamlet via veletablerede samarbejdsrelationer. Endvidere er der indhentet information ved litteratursøgning. Følgende spørgsmål er forsøgt besvaret:

1. Hvordan gennemføres risikovurderingen helt overordnet? Hvilke beregningsværktøjer benyttes, og er anvendelsen af bioopløselighedstest i risikovurderingen implementeret i lovgivningen?
2. Hvilke krav eller anbefalinger stilles der vedrørende udtagning af jordprøver til hhv. faststofindhold og bioopløselighedstest?
3. Hvilke testmetoder anvendes til bioopløselighedstest i de enkelte lande? Hvilke forureningsparametre er testmetoden godkendt for? Hvilke krav stilles der til testkvalitet, dvs. hvilke kontrolprøver skal indgå i testen, og hvilke kontrolgrænser gælder for disse prøver?
4. Hvordan indgår testusikkerheder/forskelle i bioopløselighedstestene i risikovurderingen?
5. Hvilke andre stedspecifikke undersøgelser/oplysninger skal inddrages i risikovurderingen?
6. Hvilke erfaringer findes i forbindelse med risikovurderinger for frugtplantager?
7. Er der udarbejdet vejledningsmateriale om anvendelsen af bioopløselighedstest i risikovurdering?

Vidensopsamlingen har vist, at der er relativt stor forskel på, hvordan bioopløselighedstests er forankret som redskab i risikovurderingen. Der findes relevant materiale i form af vejledninger/retningslinjer, metodebeskrivelse og lovgivning, som kan bruges til inspiration i forbindelse med evt. udarbejdelse af en dansk vejledning i anvendelsen af test for bioopløselighed.

I Holland, UK, USA og Canada benyttes bioopløselighedstest rutinemæssigt i risikovurdering af forurenede grunde, og der findes vejledningsmateriale i anvendelsen af tests. Desuden er anvendelsen af bioopløselighedstest i risikovurdering understøttet af lovgivning. I Tyskland og Australien er man i gang med en implementering af bioopløselighedstest i lovgivningen. For disse 6 lande findes relevante oplysninger (se Tabel 7-1) i forhold til de ovenfor beskrevne spørgsmål, mens informationen er mere begrænset for Sverige og New Zealand.

Risikovurderingen gennemføres generelt af eksperter (og ved hjælp af forskellige beregningsværktøjer), som enten er specialister fra de relevante myndigheder, eller som i samråd med myndighederne diskuterer forudsætningerne for risikovurdering. Anvendelsen af bioopløselighedstest i forbindelse med en stedspecifik risikovurdering tager udgangspunkt i en konstatering af, at relevante kvalitetskriterier/grænseværdier for arealanvendelse er overskredet, samt et ønske om eller behov for at inddrage jordforureningens biotilgængelighed i vurderingen af den reelle risiko ved oral optag. Den orale biotilgængelighed kan estimeres ud fra *in vitro* bioopløselighedstest.

Anbefalingerne (se Tabel 7-1, Tyskland, UK og Holland) vedrørende prøvetagning og antal af prøver, som skal inkluderes i testen, forudsætter, at der foreligger tilstrækkeligt datamateriale om undersøgelsesområdet til at kunne vurdere variabiliteten af forureningen og forureningens karakter

samt evt. variation i jordtype/jordbundsforhold. Det forudsættes tilsyneladende, at datagrundlaget er tilvejebragt i forbindelse med de indledende kortlægningsundersøgelser af området.

TABEL 7-1 OPSUMMERING AF OPLYSNINGER VEDRØRENDE FREMGANGSMÅDE OG ADMINISTRATIV PRAKSIS I FORBINDELSE MED ANVENDELSEN AF BIOOPLØSELIGHEDSTEST I RISIKOVURDERING I UDVALGTE LANDE

Spørgsmål		Tyskland	UK	Holland	USA	Canada	Australien
1	Risikovurdering	Ekspertvurdering [45,46]	Risikovurdering via beregnings-værktøj (som tager højde for forskellige eksponeringsveje) [47], [48]	Beregning af relativ biotilgængeligheds-faktor baseret på testresultater fra bioopløselighedstest [49]	Ekspertvurdering	Ekspertvurdering	Ekspertvurdering
1.1	Beregnings-værktøjer	-	CLEA 1.04; SNIFFER; RISC 4	Sanscrit [49]	IEUBK model [50]	-	
1.2	Implementeret i lovgivningen	Nej	Ja [48]	Ja [51]	Ja [52]	Nej	Ved at blive implementeret
2	Prøvetagning – antal jordprøver til totalindhold	Repræsentativt antal [53,54]; Udgangspunkt er homogent fordelt forurening [55]: <u>Areal > 10 000 m²:</u> Prøvetagning fra mindst 10 delområder <u>Areal på maks. 10 000 m²:</u> Blandprøve for hver 1000 m ² , dog fra mindst 3 delområder <u>Areal på maks. 500 m²:</u> Underopdeling af arealet ikke nødvendig <u>Blandprøve:</u> 15 til 25 delprøver pr. prøvetagningsdybde	Ingen fast regel, men mindst 10 prøver pr. undersøgelsesområde for at tage højde for variabiliteten i forurening [47]. Foreligger der kendskab til variation i jordtypen for undersøgelses-området, tages særskilte prøver for hver jordtype til test [48].	Udgangspunkt er homogent fordelt forurening [49]: <u>Areal ≥ 10 000 m²:</u> Prøveantallet bestemmes ud fra formlen: "1+1x n", hvor "n" er areal i hektar. Dvs. for et undersøgelsesområde på 1 ha skal der tages 2 blandeprøver. En blandeprøve (ca. 9 kg) skal bestå af 50 delprøver (å 180 g). <u>Areal < 10 000 m²:</u> Der skal udtages 2 blandeprøver (å 9 kg), dog kan antallet af delprøver reduceres til kun 6 (å 1,5 kg) pr. blandeprøve. Undtagelser for arealer, som f.eks. er delvist dækket af ikke-permeable lag, eller hvor nedstik ikke er mulig på grund af jordens egenskaber. Foreligger der kendskab til variation i forureningsniveauet for undersøgelses-området, skal der ikke udtages blandeprøver men derimod særskilte prøver, som testes individuelt.	I vejledningsmaterialet henvises til generelle retningslinjer for prøvetagning i forbindelse med miljøundersøgelser [52,56]	Generelle retningslinjer for prøvetagning i forbindelse med forureningsundersøgelser [57]	Generelle retningslinjer for prøvetagning i forbindelse med forureningsundersøgelser
2.1	Antal jordprøver i bioopløselighedstest	Tommelfingerregel, at en tredjedel af de prøver, som overskrider	Min. 10 prøver (se ovenfor) [47]	Antallet bestemmes ud fra formlen "1+1 x n", hvor "n" er undersøgelsesstedets	Ikke defineret	Ikke defineret [57]	Vides ikke

Spørgsmål		Tyskland	UK	Holland	USA	Canada	Australien
		grænseværdier, skal inkluderes i testen [45]		areal i hektar [49]			
3	Testmetode(r)	DIN 19738 [58]	PBET og FOREhST (for PAH) [47]	RIVM, TIM-model [59]	SOP EPA 9200.1-86 [60]	PBET, UBM, IVG, RBALP (SBRC, SBET) [57]	SBRC, PBET [61]
3.1	Forureningsparametre, som metoden er godkendt for	As, Cd, Pb, PAH	As, Pb, Ni, Benz(a)pyren	Pb	Pb	Forskellige parametre (typisk metaller)	As, Pb
3.2	Kvalitetskontrol i testen	Test med duplikat og blindprøver samt massebalance for hver 20. prøve [58]	Duplikater, blindprøver, referencejord [47]	Almindelig Good Laboratory Practice (GLP); Test med duplikater for hver blandprøve, mindst én blindprøve pr. forsøgsrunde, referencejord, massebalance for mindst 1 ud af 10 prøver. Desuden bruges pH i testen som en kvalitetsindikator. [49]	1) Kontrolanalyse af reagensseme (1 pr. forsøgsrunde) 2) Blindprøve (1 ud af 20 prøver, dog minimum 1 pr. forsøgsrunde) 3) Blank spike (1 ud af 20 prøver, dog minimum 1 pr. forsøgsrunde) 4) Matrix spike (1 ud af 10 prøver, dog minimum 1 pr. forsøgsrunde) 5) Duplikater (1 ud af 10 prøver, dog minimum 1 pr. forsøgsrunde) 6) Referencejord (f.eks. NIST SRM 2710 eller 2711) (1 ud af 20 prøver, dog minimum 1 pr. forsøgsrunde) [60]	Forslag til minimumskrav omfatter test af triplikater, doserings-referencer, blindprøver, referencemateriale [62]	Vides ikke
3.3	Krav til testkvalitet (kontrolgrænser)	Ny test ved mere end 10 % variation mellem duplikater. Kontrol af analysemetoden, hvis massebalancen afviger fra 90-110% [58]	Ingen specifikke kontrolgrænser [47]	Ny test (eller prøvetagning og test) ved mere end 20% variation mellem duplikaterne. Massebalancen, som giver 80-120%, er acceptabel. [49]	1) < 25 µg/L Pb 2) < 50 µg/L Pb 3) Blank spike (10 µg/L) 85-115% genfindning 4) Matrix spike (10 µg/L) 75-125% genfindning 5) Duplikater ± 20% variation 6) Referencejord ± 10% variation [60]	Afhængig af metodevalg [57]	Vides ikke
4	Hvordan indgår testusikker-	Ekspertvurdering - informationen	Ekspertvurdering - typisk anven-	Usikkerheden (f.eks. standardafvigelse)	Ekspertvurdering, om der skal	Ekspertvurdering -	Usikkerheden

Spørgsmål		Tyskland	UK	Holland	USA	Canada	Australien
	heden i vurderingen?	fra testen indgår i risikovurderingen og vurderes for hvert enkelt tilfælde [45,46]	des det højeste resultat fra bioopløselighedstesten som estimat for den orale biotilgængelighed, men hele datasættet vurderes i forbindelse med risikovurderingen [48]	kan inkluderes i den videre beregning	benyttes gennemsnitsværdier, interval af resultater eller et konservativt estimat i forbindelse med risikovurderingen. Usikkerheden skal vurderes og en kvalitativ eller kvantitativ vurdering af denne skal inkluderes i risikovurderingen. [52]	informationen fra testen indgår i risikovurderingen og vurderes for hvert enkelt tilfælde [57]	(f.eks. standardafvigelse) kan inkluderes i den videre beregning
5	Andre stedspecifikke undersøgelser	Det anbefales at inkludere jordbundsanalyser for at kunne vurdere evt. sammenhæng mellem jordtype-/jordkarakteristika og bioopløselighed [63].	"Lines of evidence approach" [47,64]; Stedspecifikke geologiske forhold, geokemisk data, testresultater for jord med sammenlignelig jordtype og geologisk materiale fra andre undersøgelsessteder [48], sekventielle ekstraktionstests [47]	Jordbundsforhold påvirker bioopløseligheden. Derfor anbefales det, at pH, indhold af organisk materiale, ler- og karbonatindhold samt kationbytningskapacitet inkluderes. Desuden skal oplysninger om forureningskilden og information om den kemiske form (speciering) af forureningen inkluderes.	Vides ikke	Vides ikke	Vides ikke
6	Erfaringer med risikovurderinger for frugtplantager	Vides ikke	Begrænset, f.eks. [65]	Vides ikke	Begrænset, f.eks. til kortlægning af områder [66]	Nej [57]	Begrænset [67,68]
7	Vejledningsmateriale udarbejdet	Ja [53]	Ja [48]	Ja [49]	Ja [52]	Nej, men der arbejdes på en checkliste og vejledning [57]	Ja [61]

Ved kendskab til homogent fordelt forurening anbefales det (se Tabel 7-1, Tyskland og Holland) at udtage blandprøver fra undersøgelsesområdet. Test af bioopløselighed med blandprøver vil give oplysninger om den gennemsnitlige bioopløselighed af forureningen for undersøgelsesområdet.

Derimod er det ikke hensigtsmæssigt at benytte blandprøver, hvis forureningens karakter eller jordtypen varierer inden for undersøgelsesområdet, eller hvis undersøgelsesformålet er at belyse forskellen i bioopløselighed fra forskellige forureningskilder og jordtyper. I disse tilfælde skal der udtages og testes en række individuelle prøver, og i den forbindelse anbefales det at følge generelle retningslinjer for repræsentativ prøvetagning i forbindelse med forureningsundersøgelser (se Tabel 7-1, f.eks. USA og Canada). Prøvetype og antal af prøver, som skal indgå i bioopløselighedstest, vil derfor være meget afhængig af datagrundlaget for undersøgelsesområdet samt undersøgelsens formål.

Som det ses af Tabel 7-1, anvendes forskellige testmetoder til bestemmelse af *in vitro*-bioopløselighed, og metoderne er godkendt til forskellige parametre. Testmetodernes krav til kvalitetskontrol er sammenlignelige, idet gængse kontrolprøver, såsom blindprøver, duplikater/replikater, forskellige typer doseringsreferencer samt referencejorde anvendes i testen. Imidlertid omfatter kun enkelte metoder specifikke kontrolgrænser for kontrolprøverne, og disse kontrolgrænser er ikke ens i de forskellige metoder.

Der findes ingen generel retningslinje for, hvordan testusikkerheden indgår i risikovurderingen. I UK anbefales det at benytte det højeste resultat for bioopløselighed som estimat for den orale biotilgængelighed, mens man i USA foreslår at benytte gennemsnitsværdier eller et interval for bioopløseligheden. I sidste ende er det eksperter/myndigheden, som vurderer kvaliteten af resultaterne, og som beslutter, hvordan testusikkerheder skal inkluderes i risikovurderingen.

Både i Tyskland, UK og Holland anbefales det at inkludere supplerende undersøgelser. I UK indgår supplerende testresultater i en ”Lines of evidence approach”¹. Både i Tyskland og Holland inkluderes supplerende undersøgelser, dels for at opnå en bedre forståelse for de forhold i jorden, der har størst indflydelse på bioopløseligheden, dels for at tilvejebringe et bedre datagrundlag til bestemmelse af en generisk faktor for biotilgængelighed af bestemte forureninger og/eller kilder.

Der findes kun begrænset erfaring i forbindelse med risikovurdering for frugtplantager, og der henvises til bilag 1 (den indledende litteraturopsamling), hvor der findes referencer til undersøgelser af (tidligere) frugtplantager.

For enkelte lande er der nedenfor givet supplerende oplysninger om deres udviklingsarbejde i forbindelse med anvendelsen af *in vitro* bioopløselighedstest i risikovurdering, som det kunne være nyttigt at holde sig opdateret om.

¹ ”The lines of evidence approach means that no single piece of evidence such as the outcome of an *in vitro* test should be solely relied on to make a decision about health risks. But alongside other investigations, such as a greater understanding of soil chemistry, *in vitro* tests may inform a site-specific risk evaluation.” [64]

Holland

I Holland har man i de seneste år arbejdet intensivt på en implementering af biotilgængeligheden i risikovurdering. Forskningsarbejdet har fokus på bly, da interventionsværdier (dvs. grænseværdier) for bly overskrides mange steder i Holland, hovedsageligt i boligområderne [69].

Der anvendes to *in vitro*-metoder til vurdering af bioopløselighed af bly. Den ene er RIVM-metoden udarbejdet af RIVM (National Institute for Public Health and the Environment, RIVM, Holland), og den anden er ”the tiny TIM model”, udarbejdet af TNO (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research). I øjeblikket tillader myndighederne anvendelse af en biotilgængelighed på 40% for bly [51] (dvs. uden at der skal gennemføres bioopløselighedstest), dog under forudsætning af, at visse krav til jordtype, forurening og forureningshistorie er opfyldt. Denne reducerede faktor for biotilgængeligheden er fremkommet som et gennemsnit af resultater fra en tidligere undersøgelse af begge metoder.

Metoderne gav i mellemtiden (meget) modstridende resultater for bioopløseligheden af bly [59], hvorfor der nu arbejdes på at gennemføre en *in vivo*-validering af de to metoder for bly. Fra foråret 2012 vil RIVM koordinere dette *in vivo*-valideringsstudie. Formålet med undersøgelsen er at opnå en valideret *in vitro*-model og at bestemme en generisk faktor for biotilgængeligheden for bly, som i tilfælde af, at kvalitetskriterier for jordens indhold af bly overskrides, kan anvendes til stedspecifikke risikovurderinger. Det forventes [59], at den validerede model vil blive implementeret via en officiel guideline af de hollandske myndigheder.

Tyskland

I Tyskland anvendes bioopløselighedstests rutinemæssigt, men det er først i forbindelse med den igangværende revision af lovgivningen for jordforureningsområdet - Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG, [70]) og Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, [55]) – at test af bioopløselighed ved DIN 19738 [58] vil blive forankret i lovgivningen.

Australien

I Australien har man ligeledes indledt en revision af den gældende jordforureningslov (Assessment of Site Contamination NEPM). En revideret version af lovgivningen blev sendt i høring i september 2010. Revisionen af Schedule B4 (Schedule B omfatter 10 generelle retningslinjer for vurdering af jordforurening) omfatter anbefalingen af, at stedspecifikke vurderinger af bioopløseligheden af arsen og bly gennemføres ved hjælp af *in-vitro* tests [71]. Vejledningsmaterialet omfatter en beregningsmetode for at estimere *in vivo* relativ biotilgængelighed af hhv. arsen og bly baseret på resultater fra *in vitro* bioopløselighedstest [61].

Canada

BARC i Canada (Bioaccessibility Research Canada) [57] er involveret i en Round Robin test af forskellige metoder til test af bioopløselighed. Desuden arbejder man hos BARC på at udvikle en checkliste til vurderingen af, hvilke mindstekrav en *in vitro* bioopløselighedstest eller en *in vivo* biotilgængelighedstest skal opfylde, samt hvilke mindstekrav en sammenligning af *in vitro* med *in vivo* data skal opfylde. Målgruppen for dokumenterne er både myndighederne og rådgivere.

USA

På nuværende tidspunkt er metoderne for *in vivo* biotilgængelighed og *in vitro* bioopløselighed kun blevet valideret for bly. US EPA er i øjeblikket i færd med at evaluere en metode til *in vitro* bioopløselighed til at estimere den relative biotilgængelighed af arsen i jorden.

EPA opfordrer til yderligere udvikling af nye metoder til bly og andre metaller, men det er kun validerede metoder/modeller, som anbefales brugt til kvantitative humane risikovurderinger i Superfund programmet [50].

Sverige

SGI – Swedish Geotechnical Institute - gennemfører bioopløselighedstest på kommerciel basis i henhold til RIVM- eller UBM-metoden. Det er SGI's erfaring [72], at der er et ønske blandt rådgivere/konsulenter om at benytte bioopløselighedstests i forbindelse med risikovurdering af forurenede grunde. Desuden giver den svenske model for opstilling af jordkvalitetskriterier mulighed for brugen af forureningers biotilgængelighed eller bioopløselighed. Dog har myndighederne ikke godkendt metoden og anvendelsen af bioopløselighedstest i risikovurdering, og indtil videre foreligger der ingen vejledende information om anvendelsen af bioopløselighedstest. Derfor hersker der stor usikkerhed om, hvorvidt myndighederne vil acceptere brugen af denne type test i en konkret risikovurdering.

De svenske myndigheder har nu sat fokus på oprydning af forurenede grunde, f.eks. udvikling af metoder til oprydning af jordforureninger. SGI [72] arbejder derfor på 1) at indsamle information om, i hvilken sammenhæng og hvordan resultater af bioopløselighedstest hidtil er blevet brugt i Sverige samt 2) at skabe mere fokus omkring anvendelsen af bioopløselighedstest i forbindelse med risikovurdering af forurenede grunde.

New Zealand

I forbindelse med en revision af jordforureningsloven, som trådte i kraft den 1. januar 2012 [73], overvejede det new zealandske Miljøministeriet om og i hvilket omfang biotilgængelighed af jordforurening skal inkluderes i forbindelse med risikovurderinger. På dette tidspunkt var der ikke blevet gennemført nogle *in vivo*-undersøgelser på forurenede jord i New Zealand og kun meget begrænset *in vitro*-testning. Det var derfor Miljøministeriets holdning, at brugen af reduceret biotilgængelighed i stedspecifik risikovurdering ikke er hensigtsmæssig, førend der er skabt et større videngrundlag om new zealandske jorde [74].

8 Referencer

- (1) O.P. Stefan Outzen. Immobile stoffer i bekæmpelsesmidler anvendt inden for frugtavl - anvendelsesmønstre og konsekvenser for jordmiljøet. Miljøprojekt nr. 1386, 2011. 2011. Miljøstyrelsen.
<http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2011/09/978-87-92779-36-6.pdf>.
- (2) A. Oberender. Bioopløselighed af arsen - Litteraturopsamling vedrørende bioopløselighed af arsen samt vurdering af metoden til bestemmelse af bioopløselighed for arsen. 2011.
- (3) C. Grøn, L. Andersen. Human bioaccessibility of heavy metals and PAH from soil. Environmental project no. 840. 2003. Danish Environmental Protection Agency. Technology programme for soil and groundwater contamination.
- (4) C. Grøn, O.W. Asmussen, L. Samsøe-Petersen. Test for human bioopløselighed af jordforureninger. Miljøprojekt Nr. 1088. 2006.
<http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2006/87-7052-073-9/pdf/87-7052-074-7.pdf>.
- (5) Miljøstyrelsen. Jord i laboratoriet. Miljønyt [32]. 13-6-2006.
<http://www.miljonyt.dk/97/372.htm>
- (6) K. Ljung, A.G. Oomen, M. Duits, O. Selinus, M. Berglund, Bioaccessibility of metals in urban playgrounds, Journal of Environmental Science and Health Part A (2007) 42 1241-1250.
- (7) Miljøstyrelsen. Arsen - jordkvalitetskriterium: 20 mg/kg jord. 2002.
<http://www.mst.dk/NR/rdonlyres/655CD70E-5B3D-411B-B0BF-1FBD80E439A3/0/Arsendec2002.pdf>.
- (8) P.E. Holm, K.G. Villholth, O.W. Asmussen, L. Andersen. Undersøgelse af den kemiske sammensætning og form (speciering) af arsen i forurenede grundvand. nr.2 2000. 2000. Amternes Videncenter for jordforurening. Teknik og administration.
- (9) L. Bergman. E-mail kommunikation med Lisbeth bergman, Region Sjælland, Februar 2011. 2011.
- (10) A. Helweg, Kemiske stoffer i miljøet, 1. udgave, 2. oplæg ed., Gads forlag, 2003.
- (11) US EPA. Lead arsenate EPA pesticide fact sheet 12/86. 1986.
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/fenitrothion-methylpara/lead-arsenate/insect-prof-leadars.html>
- (12) F. Larsen, C. Kjølner. Arsen i dansk grundvand og drikkevand, Bind 1: Arsen i dansk grundvand. 2009. Miljøministeriet, By- og Landskabsstyrelsen.

- (13) J. Wragg, M. Cave, P. Nathanail, A study of the relationship between arsenic bioaccessibility and its solid-phase distribution in soils from Wellingborough, UK, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* (2007) 42 1303-1315.
- (14) S. Dixit, J.G. Hering, Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Technol.* (2003) 37(18) 4182-4189.
- (15) J.J. Dijkstra, J.C.L. Meeussen, R.N.J. Comans, Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study, *Environ. Sci. Technol.* (2004) 38(16) 4390-4395.
- (16) Ahamed S, Hussam A, Munir AKM. Groundwater arsenic removal technologies based on sorbents: field applications and sustainability. *Handbook of water purity and quality*. Elsevier Inc.; 2009. 379-417.
- (17) U. Schwertmann, Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant and Soil* (1991) 130 1-25.
- (18) Scheffer F. Anorganische Komponenten der Böden - Minerale und Gesteine. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag; 1998. 5-44.
- (19) M. Sadiq, Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations, *Water, Air, and Soil Pollution* (1997)(93) 117-136.
- (20) L. Weng, W.H. Van Riemsdijk, T. Hiemstra, Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: Experiments and modeling, *Environ. Sci. Technol.* (2009) 43 7198-7204.
- (21) G. Liu, A. Fernandez, Y. Cai, Complexation of arsenite with humic acid in the presence of ferric ion, *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45 3210-3216.
- (22) S. Wang, C.N. Mulligan, Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater, *Environmental Geochemistry and Health* (2006) 28 197-214.
- (23) P. Sharma, J. Ofner, A. Kappler, Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As, *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44 4479-4485.
- (24) K. Ritter, G.R. Aiken, J.F. Ranville, M. Bauer, D.L. Macalady, Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter - suspended Fe(III), *Environ. Sci. Technol.* (2006) 40 5380-5387.

- (25) J.E. Kostka, G.W. Luther, Partitioning and Speciation of Solid-Phase Iron in Salt-Marsh Sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1994) 58(7) 1701-1710.
- (26) L.C. Blakemore, P.L. Searle, B.K. Daly. Methods for chemical analysis of soils. 1987. Science Report 80, NZ Soil Bureau: Lower Hutt, New Zealand.
- (27) Montperrus et al, Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by HPLC-HG-AFS, *Appl Organomet Chem* (2002) 16 347-354.
- (28) CEN/TS. CEN/TS 14997 Karakterisering af affald – prøvning af udvaskningsegenskaber – pH's indflydelse på udvaskning med kontinuerlig pH-kontrol. 2007.
- (29) ISO. ISO 10390 Soil quality – determination of pH. [second edition]. 2005.
- (30) J.J. Dijkstra, J.C.L. Meeussen, R.N.J. Comans, Evaluation of a Generic Multisurface Sorption Model for Inorganic Soil Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* (2009) 43(16) 6196-6201.
- (31) J.C.L. Meeussen, ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models, *Environ. Sci. Technol.* (2003) 37(6) 1175-1182.
- (32) G. Sposito, The chemistry of soils, Oxford University Press, Inc., New York, 1989.
- (33) D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, Surface complexation modeling: hydrous ferric oxides, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- (34) J.A. Meima, R.N.J. Comans, Application of surface complexation precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash, *Environ. Sci. Technol.* (1998) 32(5) 688-693.
- (35) D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk, L.K. Koopal, M. Borkovec, M.F. Benedetti, M.J. Avena, Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* (1999) 151(1-2) 147-166.
- (36) C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk, E. Tipping, Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances, *Environ. Sci. Technol.* (2003) 37(5) 958-971.
- (37) A. Van Zomeren, R.N.J. Comans, Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure, *Environ. Sci. Technol.* (2007) 41(19) 6755-6761.
- (38) NIST. National Institute of Standards & Technology, certificate of analysis, standard reference material® 2711, Montana II Soil. 2003. <https://www->

s.nist.gov/srmors/certificates/2711.pdf?CFID=1570811&CFTOKEN=4a46923de2dcc44a-0495B40F-B6D6-5F35-E6337ADD8035B828&jsessionid=f030a48a19a599b5a8006462527bc1f6ab70.

- (39) Sloth JJ. Speciation analysis of arsenic - development of selective methodologies for assessment of seafood safety, phd thesis [University of Bergen, Norway; 2005.
- (40) J. Wragg, M. Cave, H. Taylor, N. Basta, E. Brandon, S. Casteel, C. Grøn, A.G. Oomen, T. Van de Wiele. Inter-laboratory trial of a unified bioaccessibility procedure. OR/07/027. 2009. Keyworth, Nottingham, British Geological Survey. Chemical & Biological hazards programme, open report.
- (41) J. Wragg. Personlig email-korrespondance og telefonsamtale, Juni 2011. Wragg J, editor. 2011.
- (42) J. Wragg, M. Cave, H. Taylor, N. Basta, E. Brandon, S. Casteel, C. Grøn, A.G. Oomen, T. Van de Wiele. Inter-laboratory trial of a unified bioaccessibility procedure. OR/07/027. 2009. Keyworth, Nottingham, British Geological Survey. Chemical & Biological hazards programme, open report.
- (43) European Food Safety Authority (EFSA), Scientific opinion on arsenic in food, EFSA Journal (2009) 7(10) 1351.
- (44) E. Girouard, G.J. Zagury, Arsenic bioaccessibility in C Ca-contaminated soils: influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction, Science of the Total Environment (2009) 407 2576-2585.
- (45) K. Terytze. Telefonsamtale. 20-1-2012.
- (46) W.-D. Bertges. E-mail korrespondance. 27-2-2012.
- (47) P. Nathanail. E-mail korrespondance. 21-12-2011.
- (48) P. Nathanail. Professional practice note: Reviewing human health risk assessment reports invoking contaminant oral bioavailability measurements or estimates. 2009. CIEH - Chartered Institute of Environmental Health.
http://www.cieh.org/library/Policy/Environmental_protection/Contaminated_land/Standing_Conference_on_Contaminated_Land/CIEH_PP_N_Bioavailability_Final_June09.pdf.
- (49) W.I. Hagens, A.J.A.M. Sips, J.P.A. Lijzen, A.G. Oomen. Richtlijn:bepalen van de orale biobeschikbaarheid van lood in de bodem. 711701081. 2008. RIVM. RIVM rapport.
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701081.pdf>.
- (50) US EPA. Assessing Relative Bioavailability in Soil at Superfund Sites - Frequently Asked Questions. 2012.
<http://epa.gov/superfund/bioavailability/faqs.htm>

- (51) Dutch soil remediation circular 2009. Staatscourant 2009 nr. 67. 2009. <http://www.scribd.com/doc/40493438/Soil-Remediation-Circular-2009>.
- (52) US EPA. Guidance for evaluating the oral bioavailability of metals in soils for use in human health risk assessment. OSWER 9285.7-80. 2007. http://www.epa.gov/superfund/bioavailability/bio_guidance.pdf.
- (53) T. Delschen, J. Leisner-Saaber, W.-D. Bertges, U. Eckhoff, K.-P. Fehlau, W. König. Weitere Sachverhaltsermittlung bei Überschreitung von Prüfwerten nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Bodennutzpflanze. Nr. 22. 2000. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. Merkblätter. http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/merkbl/merkbl22_web.pdf.
- (54) R.M. Macholz, D.B. Kaiser, W. Kördel, K. Hund-Rinke, K. Derz, C. Bernhardt. Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit. 59/2011. 2011. Umweltbundesamt. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/4172.pdf>.
- (55) Bundesministerium. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung - BBodSchV. 1999.
- (56) US EPA. Soil Sampling Quality Assurance User's Guide, Second Edition. EPA/600/8-69/046. 1989. <http://www.epa.gov/esd/cmb/research/bs122.pdf>.
- (57) K. Reimer, V. Paquin. Telefon-korrespondance. 27-2-2012.
- (58) DIN 19738. Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminierten Bodenmaterial, 2000-05. 2000.
- (59) M. Bakker. E-mail og telefonkorrespondance, December 2011/januar 2012. 2012.
- (60) US EPA. Standard operating procedure for an *In Vitro* bioaccessibility assay for lead in soil, EPA 9200.1-86. 2008. http://epa.gov/superfund/bioavailability/pb_ivba_sop_final.pdf.
- (61) J.C. Ng, A.L. Juhasz, E. Smith, R. Naidu. Contaminant bioavailability and bioaccessibility Part 2: Guidance for industry. Technical report no. 14. 2009. CRC. <http://www.crccare.com/publications/downloads/CRC-CARE-Tech-Report-14-Part-2.pdf>.
- (62) BARC. BARC Webimar, June 10, 2011 - Convergence of the science of soil contaminant bioaccessibility for application in human health risk assessment. 2012.

- (63) W. Kördel, C. Bernhardt, D.B. Kaiser, D. Hennecke. Untersuchungen zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung - Teil 1. 68/2011. 2011. Umweltbundesamt.
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/4190.pdf>.
- (64) I. Martin, R. De Burca, H. Morgan. Soil guideline values for inorganic arsenic in soil. SC050021/arsenic SGV. 2009. Environment Agency. Science Report. <http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Research/SCHO0409BPVY-e-e.pdf>.
- (65) P. Nathanail, C. McCaffrey, R. Ogden, N. Foster, A. Gillet, D. Haynes, Uptake of arsenic by vegetables for human consumption: a study of Wellingborough allotment plots, Land Contamination and Reclamation (2004) 12 219-238.
- (66) S.o.W. Department of Ecology. Areawide Soil Contamination Project. 2012.
http://www.ecy.wa.gov/programs/tcp/area_wide/area_wide_hp.html
- (67) A.L. Juhasz, E. Smith, J. Weber, M. Rees, A. Rofe, T. Kuchel, L. Sansom, R. Naidu, In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils, Chemosphere (2007) 69 69-78.
- (68) A.L. Juhasz, E. Smith, J. Weber, M. Rees, A. Rofe, T. Kuchel, L. Sansom, R. Naidu, Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils, Chemosphere (2007) 69 961-966.
- (69) A.G. Oomen, E.F.A. Brandon, F.A. Swartjes, A.J.A.M. Sips. How can information on oral bioavailability improve human health risk assessment for lead-contaminated soils? Implementation and scientific basis. RIVM Report 711701042. 2006.
- (70) Bundesministerium. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG). 1998.
- (71) NEPC. Guideline on site specific health risk assessments, schedule B4. 2012. NEPC - National Environment Protection Council.
http://www.ephc.gov.au/sites/default/files/Schedule_B4_Guideline_on_site_specific_health_risk_assessments_SEP10.pdf.
- (72) C. Carlsson. Telefonsamtale, januar 2012. 2012.
- (73) Ministry for the Environment. Resource Management (National Environmental Standard for Assessing and Managing Contaminants in Soil to Protect Human Health) Regulations 2011. 2012.
<http://www.legislation.govt.nz/regulation/public/2011/0361/latest/TMPN10847.html>
- (74) Ministry for the Environment. Draft Users' Guide: National Environmental Standard for Assessing and Managing Contaminants in Soil to Protect Human Health. 2011.

<http://www.mfe.govt.nz/publications/rma/draft-users-guide-nes-for-assessing-managing-contaminants-in-soil/draft-users-guide-nes-for-assessing-managing-contaminants-in-soil.pdf>.

Bilag 1

Bioopløselighed af arsen – litteraturopsamling vedrørende bioopløselighed af arsen samt vurdering af metoden til bestemmelse af bioopløselighed for arsen

Indhold

1	BAGGRUND OG FORMÅL	4
2	TIDLIGERE GENNEMFØRTE PROJEKTER	5
3	FYSISK-KEMISKE DATA FOR ARSEN	6
4	BIOOPLØSELIGHED	8
4.1	BIOOPLØSELIGHEDSTEST	8
4.2	TIDLIGERE RESULTATER	8
4.3	LITTERATURSØGNING	9
4.4	AKTUEL INFORMATION OM ARSEN BIOOPLØSELIGHED	9
4.4.1	<i>Bioopløselighed – RIVM metode</i>	16
4.4.2	<i>Diskussion</i>	18
5	ERFARING FRA ANDRE LANDE	19
6	VURDERING	21
7	REFERENCER	22

Bilag A

1 Baggrund og Formål

Behovet for dette projekt er opstået på baggrund af et igangværende teknologiudviklingsprojekt om immobile stoffers anvendelse som bekæmpelsesmidler indenfor frugtavl. Bl.a. forsøges klarlagt, om der generelt kan forventes fund af jordforurening i gamle frugtplantager, hvor der har været sprøjtet med stoffet blyarsenat.

Forureningsstoffer opløses i forskellig grad i menneskets mave-tarmsystem, og derfor anses bioopløselighed sammenlignet med forurenings totalindhold i jorden som et bedre mål for risikoen for påvirkning af mennesket ved indtagelse af jord. Der ønskes en vurdering af, om der kan optræde reduceret bioopløselighed af arsen i jord fra gamle frugtplantager. Dette skal indgå i en risikovurdering af, om der eventuelt kan tillades højere forureningskoncentrationer i jord og dermed en vurdering af behovet for oprensning på disse lokaliteter.

Der findes en række *in vitro* metoder til test af jordforurenings bioopløselighed i det humane mave-tarmsystem som et mål for stoffernes højest mulige orale biotilgængelighed, men metoderne giver ikke ens resultater, og der foreligger ikke p.t. en standardmetode til formålet. Jordforurenings bioopløselighed er forskellig fra jordtype til jordtype, fra forureningskilde til forureningskilde og fra forureningsalder til forureningsalder. En forureningsgrad, der kan være sundhedsskadelig ét sted, kan dermed godt være forsvarlig og acceptabel under andre forhold. En testmetode til bestemmelse af bioopløselighed af metaller fra jord skal kunne teste opløselighed under ”realistiske worst case” betingelser baseret på egenskaber i den humane fordøjelsesproces, forurenings stoff-egenskaber og jordens geokemi.

For at opnå projektets formål gennemføres:

- en litteraturopsamling vedrørende bioopløselighed af arsen
- en vurdering af, om eksisterende metoder til bestemmelse af bioopløselighed af metaller er anvendelig for arsen

Projektet gennemføres under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram.

2 Tidligere gennemførte projekter

DHI har i 2003 for Miljøstyrelsen gennemført en indsamling, opsummering og vurdering af den på dette tidspunkt tilgængelige viden om human bioopløselighed (bioaccessibility) af syv udvalgte tungmetaller og syv PAH fra forurenede jord /1/. Nærværende projekt skal med henblik på indsamling af data om bioopløselighed af arsen ses som en opdatering af det tidligere gennemførte projekt.

Projektet vedrørende Human bioopløselighed /1/ viste, at der var en række metoder til rådighed for undersøgelse af jordforureningers bioopløselighed. Kvaliteten af metoderne var ikke veldokumenteret, og testresultaterne var ikke ens på grund af forskellene i metoderne. Der blev udpeget fire metoder (PBET - forskellige versioner, Digestive tract model, DIN, RIVM), der kunne vælges som udgangspunkt til udvikling af en fremtidig standardmetode. Med henblik på bioopløselighed for arsen pegede de indsamlede data på, at reduceret bioopløselighed for arsen skulle kunne optræde.

I 2006 gennemførte DHI i samarbejde med Miljøstyrelsen et projekt om human tilgængelighed af forureninger i jord /2/, som havde til formål at afprøve laboratorietestmetoder (*in vitro*) til undersøgelse af udvalgte jordforureningers opløselighed i menneskets mave-tarmsystem (bioopløselighed) med henblik på anvendelse af disse metoder i risikovurdering af jordforurening. Efter en gennemgang og sammenligning af de tidligere udpegede testmetoders tekniske udformning blev RIVM metoden valgt og afprøvet.

RIVM metoden består faktisk af to metoder – ”RIVM fastende” til undersøgelse af metalleres bioopløselighed og ”RIVM efter måltid” til test for PAH. Projektets /2/ hovedkonklusion var, at testmetoden – med variationer – er anvendelig til måling af den relative bioopløselighed af bly, cadmium, nikkel og PAH. Miljøstyrelsen besluttede efterfølgende, at metoden måtte anvendes i forbindelse med vurdering af bioopløseligheden af Pb og Cd /3/.

3 Fysisk-kemiske data for arsen

De vigtigste oxidationstrin for arsen er +3 (arsenit, As(III), AsO_3^{3-}), +5 (arsenat, As(V), AsO_4^{3-}) og -3 (arsin, As(-III), AsH_3) /4/. Under oxiderede forhold findes As(V), mens As(III) forekommer under reducerede forhold. I jord forekommer arsen hovedsageligt i uorganisk form, f.eks. i arsentrioxid, natriumarsenit, arsenrichlorid (trivalente forbindelser) og arsenpentoxid eller arsensyre (pentavalente forbindelser), og baggrundskoncentrationen i Danmark er på 2-6 mg/kg jord /5/. Der findes også jord med geogent ("naturligt") højt indhold af arsen.

Kilder til arsenforurening omfatter bl.a. metalforarbejdning, tidligere tiders brug af arsenholdige pesticider og imprægneringsmidler (arsenat) /1/. I USA forbydes blyarsenat i 1988, mens det i Tyskland forbydes i 1974. I Danmark har der tilsyneladende ikke været anledning til at forbyde blyarsenat, idet blyarsenat blev fortrængt af andre mere effektive midler (primært parathion), som var billigere og lettere at håndtere. I 1992 blev det forbudt at anvende arsen i træbeskyttelsesmidler /6/.

Blyarsenat hører til de såkaldte "1. generations pesticider", der blev anvendt som insekticid fra slutningen af 1800-tallet /7/. Tabel 1 viser fysisk-kemiske data for blyarsenat. Arsen forekommer som As(V) (arsenat) i blyarsenat.

TABEL 1 FYSISK-KEMISK DATA FOR BLYARSENAT /8/.

Strukturformel	PbHAsO_4
CAS-nr.	7778-40-9
Oxidationstrin (arsen)	V
Farve	Hvide krystaller
Lugt	-
Molekylvægt	347,12 g/mol
Massefylde	7,8
Smeltepunkt	1042 °C
Vandopløselighed	lavt

Arsen har en kompliceret jord-/vandkemi. Dette skyldes bl.a., at det som nævnt kan optræde i flere forskellige kemiske tilstandsformer i jord- og vandmiljøet og potentielt kan indgå i redox-, udfældnings- og sorptionsprocesser /4/. Jordmiljøets egenskaber som pH og redoxpotentiale samt tilstedeværelsen af andre mineraler og ioner har stor indflydelse på, hvordan arsen foreligger i jorden.

Arsen findes i jord bl.a. sorberet til jernsulfider og jernoxyhydroxider, hvor arsenat sorberes kraftigere end arsenit. De overordnede mekanismer, som er styrende for tilbageholdelsen af arsen i jord, er lavt opløselige arsenmineraler og adsorption til jernoxyhydroxider, mens de vigtigste faktorer for frigivelsen af arsen er opløsning af arsenmineraler og jernoxyhydroxider ved lav pH. Reduktion af arsenat til arsenit (mindre effektivt adsorberet) og fortrængning af anioner – f.eks. organiske syrer og fosfat – er en anden vigtig mekanisme for frigivelsen af arsen /1/.

Arsenit er mere opløseligt end arsenat og er derfor mere mobilt. Dette betyder følgelig, at reducerede forhold er mest problematiske i relation til arsens

mobilitet i miljøet. Samtidig er reducerede arsenforbindelser de mest toksiske /4/.

4 Bioopløselighed

4.1 BIOOPLØSELIGHEDSTEST

In vitro testmetoder prøver at simulere opløsning og absorption af forureninger i mave-tarmsystemet som et mål for stoffernes maksimale orale biotilgængelighed. I testen behandles jorden med opløsninger, der i sammensætning svarer til menneskets spyt, mavesaft og tarmvæske. Testen omfatter tre trin /2/:

1. Jorden blandes med spyt og inkuberes under opblanding.
2. Efterfølgende tilsætning af mavesaft og inkubation af blandingen under opblanding.
3. Tilsætning af tarmsaft og galde samt inkubation af blandingen under opblanding.

Testen kan anvendes til at måle den relative bioopløselighed af jordens forureninger, idet der som reference testes en opløsning af rent teststof.

Når jord udsættes for lave pH-værdier i mavesegmentet, opløses lettilgængelige oxider, sulfider og karbonater, hvorved metaller og adsorberede organiske stoffer frigives. Opløseligheden i dette segment bestemmer den bioopløselige fraktion og er afhængig af metallernes og jordens egenskaber samt sammensætning af mave-tarmvæsken /9/. I tarmsegmentet er det metallernes speciering og tarmbevægelserne, som begrænser absorption af metallerne. Absorption af metaller i tarmen kræver, at metallerne er opløste, og at de bliver transporteret til tarmvæggen og frigivet på overfladen af tarmmembranen, hvor de absorberes. På grund af højere pH-værdier i tarmsegmentet opløses organisk stof, og forureninger bundet til organisk materiale frigives. Kationiske metaller opløses og komplekseres med galdesyren. Nogle metaller udfældes på grund af det høje pH og tilstedeværelsen af fosfat /9/. Ljung et al. /9/ betragter pH som den vigtigste parameter for bioopløseligheden i mave-tarmsystemet, og henviser til en sammenligning af fem forskellige *in vitro* test metoder, der viste, at forskellen i bioopløseligheden opnået i testene var resultatet af forskelle i pH, hvor lav pH gav høj bioopløselighed /9/.

4.2 TIDLIGERE RESULTATER

Projektet ”Human bioaccessibility of heavy metals and PAH from soil” /1/ omfattede bl.a. en opsamling af bioopløselighedsdata for arsen. Data er gengivet i Bilag A. For arsen var bioopløseligheden typisk i intervallet 10-50 % i hhv. mavesegmentet og mave-tarmsegmentet. På baggrund af data om arsens bioopløselighed blev det derfor konkluderet, at reduceret tilgængelighed er [...] mulig for arsen /1/.

Det blev fremhævet /1/, at en vurdering af *in vitro* bioopløseligheden af metaller altid skal ses i forbindelse med de geokemiske betingelser i jord, som har stor indflydelse på, hvilken kemisk form metallerne foreligger i, og som

således påvirker bioopløseligheden. Litteraturgennemgang havde for hhv. metaller generelt og arsen specifikt bl.a. vist følgende /1/:

- Mangel på korrelation mellem forureningens totalindhold i jord og bioopløselighed (generelt)
- Mangel på korrelation af bioopløselighed og organisk indhold i jorden (generelt)
- Højt indhold af jernoxyhydroxider (5 g/kg TS) og lav pH reducerer bioopløseligheden af As(V) (arsen specifikt)
- Mineralogi og partikelstørrelse er de afgørende faktorer for bioopløseligheden (arsen specifikt)

På baggrund af de vurderede data var det ikke muligt at beskrive en generisk sammenhæng mellem forureningskilde, jordmiljøets egenskaber og bioopløseligheden, idet sammenhæng – præsenteret for en undersøgelse – ofte var i modstrid med, hvad der blev konkluderet i en anden undersøgelse.

4.3 LITTERATURSØGNING

Der er gennemført en litteratursøgning med henblik på at indsamle aktuel information om bioopløselighed af arsen fra jord. Søgningen blev gennemført på SpringerLink.com, Sciencedirect.com, FindIt og Google.com. Derudover blev UK Environment Agency's hjemmeside og BARGE's hjemmeside benyttet.

Som søgeord blev anvendt:

- Bioaccessibility AND arsenic
- Bioopløselighed AND arsen
- Bioaccessibility method
- Blyarsenat
- Lead arsenate

Søgeresultaterne er efterfølgende sorteret med søgeord "jord".

Ved litteraturgennemgang var der fokus på at finde undersøgelser, der brugte RIVM metoden til test for *in vitro* bioopløselighed, da denne metode er afprøvet og anvendt i Danmark.

Data for uorganisk arsen for både uforurenet og forurenet jord er inkluderet i undersøgelsen. Uforurenet betyder her jord med et naturligt indhold af arsen og jord, som har et forholdsvis lavt indhold af arsen, der stammer fra forskellige arealanvendelser (f.eks. byjord).

DHI har deltaget i det europæiske samarbejde BARGE (Bioaccessibility Research Group of Europe), som arbejder indenfor undersøgelsen af human bioopløselighed af jordforureninger som arsen, bly og cadmium. Der er derfor taget kontakt til BARGE-gruppen, for at inddrage helt aktuelle forskningsresultater og erfaringer.

4.4 AKTUEL INFORMATION OM ARSEN BIOOPLØSELIGHED

Tabel 2 viser *in vitro* bioopløselighedsdata for arsen. Som det kan ses af tabellen, er forskellige testmetoder anvendt ved undersøgelse af forureningers bioopløselighed:

- UBM – Unified BARGE method (*in vitro* physiologically based ingestion bioaccessibility procedure – baseret på RIVM metoden, fastende)
- IVG – *in vitro* gastrointestinal method
- PBET – physiologically based extraction test
- RIVM – *in vitro* digestion model, fastende (udviklet af RIVM, Nederland)
- SBRC - Solubility/Bioavailability Research Consortium
- SBET – simplified bioaccessibility extraction test (kun mavesegment af PBET)
- DIN – DIN 19738 Soil quality – absorption availability of organic and inorganic pollutants from contaminated soil

En beskrivelse af metodernes testbetingelser er ikke inkluderet, men udvalgte metoder er beskrevet i rapporten om human bioopløselighed /1/.

Det er komplekse fysisk-kemiske processer, som styrer kemien af arsen i jord, og gennemgangen af litteraturen har vist, at der er mange mekanismer, som påvirker hinanden, og som kan føre til, at der drages modstridende konklusioner.

Girouard og Zagury /10/ viste, at bioopløseligheden af arsen ikke var korreleret til arsens totalindhold i jorden, men derimod til partikelstørrelsen, indholdet af organisk materiale og af vandopløseligt As. Lu et al. /11/ konkluderede, at indhold af organisk materiale og silt er de to faktorer, som bedst beskriver variationen i *in vitro* bioopløselighed af arsen.

Morman et al. /12/ kunne derimod ikke se en korrelation mellem totalindhold af arsen, jord-pH, TOC og lerindhold. Derudover var resultaterne for bioopløseligheden ikke signifikant forskellige for partikelstørrelserne < 2mm og <250 µm. Smith et al. /13/ viste, at bioopløseligheden blev større, jo mindre partikelstørrelsen var.

Nathanail et al. /14/ gennemførte en undersøgelse af jordprøver med naturligt indhold af arsen (jord fra syv kolonihaver). Resultaterne for faststofindhold viste mindre variationer, mens resultaterne fra bioopløselighedstesten viste betydelige variationer.

Nathanail et al. /14/ konkluderede, at mineralogien, forskellig dyrkning af jorden (f.eks. tilsætning af kalk, gødning, pesticider) kunne have indflydelse på bioopløseligheden. Der kunne dog ikke påvises en korrelation mellem bioopløseligheden, pH, TOC og væskeindhold.

TABEL 2 /IN VITRO BIOOPLØSELIGHEDSDATA FOR ARSEN

Jord	Kilde/oprindelse plus eventuelt yderligere information om undersøgte jordprøver		Specierin g	Koncentration (mg As/kg TS) gennemsnit (minimum-maksimum)	Test- metode	% Bioopløselighed Gennemsnit (minimum-maksimum)			Refer ence
						Mave	Tarm	Mave og tarm	
Jord 25 prøver	Uforurenet	Jord fra legepladser (forskellige arealanvendelser) Partikelstørrelse < 4mm, 2 g jord Partikelstørrelse < 4 mm, 0,6 g jord Partikelstørrelse < 50 µm, 0,6 g jord		3,4*	RIVM			9,7 28,7 16,1	/9/
Jord 20 prøver	Forurenet	Træ-impregnering (CCA)		170 (37,4 – 310)	IVG	32,5 (15,8-63,6)		36,6 (17,0 – 66,3)	/10/
Jord 25 prøver	Uforurenet	Byjord (forskellig arealanvendelser)		25,4 (10,2 – 61,0)	IVG	11,3 (2,88 – 23,8)	6,87 (2,75-13,2)		/11/
Jord 20 prøver	Uforurenet	Naturligt indhold af arsen Partikelstørrelse < 2 mm Partikelstørrelse < 250 µm		4* (1-11) 5* (2-11)	Simulate d gastric fluid test	6,3* (<2,5-19,5) 4,8* (<0,9-11,3)			/12/
Jord 29 prøver	Forurenet	Jernbanespor, Dip-sites, mineområder, gossans (se forklaring i teksten) Partikelstørrelse < 250 µm Partikelstørrelse < 100 µm Partikelstørrelse < 10 µm		34-11280	SBET	25 33 42			/13/
Jord 70 prøver	Uforurenet	Naturligt indhold af arsen		39-113	PBET ¹	<1% - 9%			/14/
Jord 50 prøver	Forurenet	Jernbanespor Dip-sites Mineområder Gossans (se forklaring i teksten)		378 (22-1345) 1128 (39-3601) 5653 (577-12781) 161 (13-422)	SBET	34 (6-89) 28 (9-89) 24 (5-36) 6,9 (1,0-22)			/15, 16/
Jord 12 prøver ³	Forurenet	Jernbanespor Dip-sites		552 (267-1345) 2182 (1346-2984)	SBET	37 (6-48) 29 (12-47)			/17/

Jord	Kilde/oprindelse plus eventuelt yderligere information om undersøgte jordprøver		Speciering	Koncentration (mg As/kg TS) gennemsnit	Test-metode	% Bioopløselighed Gennemsnit (minimum-maksimum)			Reference
		Mineområder Gossans (se forklaring i teksten)		11147 (11013, 11280) 422		30 (24 og 36) <1			
Jord 70 prøver	Uforurenet	Naturligt indhold af arsen		43 (37-400)	Modificeret PBET ²	3,85 mg/kg (1,7 – 16,8 mg/kg) 1,2 – 33 %			/18/

Jord	Kilde/oprindelse plus eventuelt yderligere information om undersøgte jordprøver		Specierin g	Koncentration (mg As/kg TS) gennemsnit	Test- metode	% Bioopløselighed Gennemsnit (minimum-maksimum)			Refer ence
Jord og tailings I alt 129 prøver Referencejord (5 prøver)	Forurenet og uforurenet	Minejord Tailings fra minen Mineraljord Referencejord		6900 (249-68900) 31700 (1280-204500) 166 (123-205) 105 (59-172)	Modificer et PBET ²	15,8 (0,5-42) 10,4 (0,6-61,1) 10 (6,8-16,7) 9,27 (5,6-12,5)			/19/
Jord 15 prøver	Uforurenet	Naturligt indhold af arsen Partikelstørrelse < 250 µm Partikelstørrelse < 2 mm		70 (19-102) 75 (13-109)	Modificer et PBET ²	4,1 (1,3 -6,0 mg/kg) 3,8 (1,7-5,3 mg/kg)			/20/
Jord 9 prøver	Forurenet	7 prøver fra industriel forurening, 2 prøver fra hhv. tidligere pesticidproduktion og pesticidforurenet frugtplantage		244 (12-740) 315	Modificer et PBET	36,4 (19-73) 72,5			/21/
Jord 12 prøver	Forurenet	Mineaffald og slagge Jord/væske-forhold 1:100 Jord/væske-forhold 1:1000		313-17500	UBM	14 (1-26) 19 (1-46)	6 (1-18) 17 (1-44)		/22, 24/
Jord 12 prøver ³	Forurenet	Jernbanespor Dip-sites Mineområder Gossans (se forklaring i teksten)		427 (42-1114)	SBRC, IVG, PBET, DIN	ca. 4-80 ca. 3-90 ca.25-65 ca. 3-45	ca. 3-50 ca. 2-70 ca. 3-45 ca. 3-55		/23/
Jord	Forurenet				RIVM	91	88		/25/
Jord 5 prøver	Uforurenet	Uforurenet jord - baggrundskoncentration Jord tilsat arsen	Na ₄ AsO ₄	13,9 (9,4 – 20,8) 144,2 – 155,6	Modificer et PBET	2,5 – 7,9 9,7 – 42,3	2,7- 9,1 10,9 – 47,4		/26/
Jord 4 prøver	Forurenet	Topjord med indhold af ”pulverised fuel ash”; industrielt forurenet jord industrielt forurenet jord Referenceprøve – <i>in vivo</i> tested		112* (81-129) 120* (96-143) 10307* (8793-12988) 63,5 (45,2 – 70,5)	Modificer et PBET; Simple buffered acid solution ⁴	41* (21-80) 16* (10-36) 2* (1-65) 12* (8-13)			/28, 29/

Jord	Kilde/oprindelse plus eventuelt yderligere information om undersøgte jordprøver		Specierin g	Koncentration (mg As/kg TS) gennemsnit	Test- metode	% Bioopløselighed Gennemsnit (minimum-maksimum)			Refer ence
Jord 4 prøver	Uforurenet	naturligt indhold af arsen		216 (126 – 384)	PBET	1-3	1 – 3		/29/
Jord (10 prøver)	Forurenet	2 slags mineaffald ”without dosing vehicle” ⁵ ”with dosing vehicle”		7176 (405 – 17500)	IVG	12,9 (0,47-29,6) 15,8 (0,98-38,9)	8,34 (0,53-23,5) 14,2 (0,98-33,7)		/30/
Jord 10 prøver	Forurenet	10 blandprøver fra 10 frugtplantager forurenet med blyarsenat		16 - 116	Modificer et SBRC	12-45			/31, 32/
Jord 9 prøver	Forurenet	Påvirket af minedrift		115 (10,3-401)	Modificer et PBET	12,3-55,7	4,9-17,1		/33/
Jord 30 prøver	Forurenet	Pesticidforurenet		890 (9,7-8138)	SBET	44 (18-85)			/34/

Uforurenet – I denne sammenhæng 1) prøver med naturligt indhold af arsen eller 2) prøver, hvor der ikke er kendskab til forurening med arsen og med forholdsvis lavt indhold af arsen (f.eks. som resultat af arealanvendelse).

Forurenet – I denne sammenhæng prøver, hvor der er kendskab til forurening.

* Median.

¹ 5 ekstrakter er opsamlet (3 fra mavesegment efter hhv. 20, 40 og 60 minutter og 2 fra tarmsegment efter hhv. 1 og 2 timer), bioopløseligheden er beregnet for den højeste målte værdi (mest konservative værdi).

² 3 ekstrakter er opsamlet, bioopløseligheden er beregnet for den højeste målte værdi (mest konservative værdi). I artiklen er der ikke nævnt, hvor den højeste værdi blev målt.

³ De undersøgte prøver er en delmængde fra de prøver, som blev undersøgt af Juhasz et al. /30, 31/.

⁴ Bioopløseligheden er beregnet for den højeste målte værdi, uanset om det blev målt i mave- eller tarmsegment. I rapporten er der ikke nævnt, hvor den højeste værdi blev målt.

¹⁻⁴ Selvom det ikke vides, hvor den højeste værdi er målt, er resultaterne indtastet under ”mave” og markeret med kursiv skrift.

⁵ ”Dosing vehicle” er en dejagtig masse, som blandes med jord, og som forsøgsdyret efterfølgende fodres med ved test af biotilgængelighed. I /28/ er effekten af ”dosing vehicle” på bioopløselighed undersøgt.

En undersøgelse af bioopløseligheden af fem metaller fra byjord, prøvetaget fra legepladser i Uppsala /9/ viste ingen entydig sammenhæng mellem bioopløseligheden og mængden af jord eller partikelstørrelsen anvendt i testen, selvom man ved mindre partikelstørrelser ville forvente højere bioopløselighed, da der på grund af den forholdsvis store partikeloverflade er større sorptionspotentiale for forurening.

For As, Cd og Ni viste resultaterne /9/ en sammenhæng mellem bioopløseligheden og mængden af jord anvendt i testen. For halvdelen af prøverne var bioopløseligheden for Cd og Ni større ved mindre partikelstørrelse. For arsen var mange resultater mindre end den analytiske detektionsgrænse, men de få resultater, som blev opnået, viste også for arsen større bioopløselighed ved mindre partikelstørrelse.

Ljung et al. /9/ konkluderede, at der ved begrænset forureningsindhold er andre faktorer, som har indflydelse på bioopløseligheden – f.eks. forureningskilden, lerindholdet og forureningens pH-afhængighed.

Juhasz et al. /15/ undersøgte i alt 50 forurenede jordprøver, som blev udtaget langs jernbanespor (herbicideforurenet), fra såkaldte ”dip-sites” (pesticideforurenet), fra tidligere områder med minedrift og fra Gossan-områder (gossan er klippeformationer, som bl.a. kan indeholde As, Pb, Cu, Zn). For herbicide- og pesticideforurenet jord kunne der ses en generel trend, hvor bioopløseligheden var lavere i jord med lav pH og højt jernindhold. Sammenhængen var imidlertid ikke signifikant. Jordprøverne fra tidligere mineområder viste derimod det modsatte - bioopløseligheden steg med stigende jernindhold. For at validere anvendeligheden af den benyttede metode gennemførte Juhasz et al. en sammenligning af *in vitro* test resultater /15/ med *in vivo* biotilgængelighedsdata /16/. Sammenligningen af data viste god korrelation mellem *in vitro* og *in vivo* data.

Smith et al. /17/ viste for en delmængde af de af Juhasz et al. /15,16/ undersøgte jordprøver, at det i *in vitro* testen opløselige arsen stammer fra amorft og småkrystallinsk jern/aluminium oxyhydroxid.

Palumbo-Roe et al. /18/ viste, at bioopløseligt arsen hovedsageligt stammer fra karbonat og delvist fra jern-aluminiumsilikat/jernoxyhydroxid, mens hovedparten af arsen er bundet til mindre reaktivt jernoxid.

Palumbo og Klinck /19/ og Wragg /20/ viste ligeledes, at arsen hovedsageligt var bundet til jernoxyhydroxider og i mindre grad til lerpartikler, karbonater og organisk materiale /20/.

Wragg et al. /20/ vurderede, at frigivelsen af arsen fra jernoxid (amorf jernoxid) er den dominerende mekanisme for arsen bioopløseligheden, og at hovedmekanismen for frigivelsen af arsen er:

- Fortrængning igennem fosfat eller organisk materiale.
- Reducerende betingelser bevirker opløsning af jernoxid og frigivelse af arsen.

Arsen adsorberer til og former komplekser med jern(hydr)oxid, og der er derfor blevet gennemført laboratorie- og feltundersøgelser for *in situ* oprensning af arsenforurenet grundvand ved tilsætning af jern. Erfaringer

derfra bruges til at vise *in situ* solidificering/stabilisering af arsen jordforurening ved hjælp af jerntilsætning /21/. Formålet med Subacz et al. /21/ undersøgelsen var at vurdere, om anvendelsen af jern ville kunne reducere arsens bioopløselighed i jord. Undersøgelsen omfattede i alt ni arsenforurenede jordprøver, hvoraf syv stammede fra tidligere industriområder og to prøver fra hhv. en tidligere pesticidproduktion og en pesticidforurenede frugtplantage.

Der blev gennemført bioopløselighedstest (modificeret PBET) for alle jordprøver. Herefter blev alle ni jorde tilsat FeCl_3 , og vandindholdet blev øget til 30 %. Efter en modningsperiode på syv dage blev bioopløselighedstesten gentaget. Resultaterne viste, at der var sket en reduktion i arsen bioopløseligheden på 48 % som resultat af jerntilsætning. /21/.

Wragg et al. /20/ påpeger, at flere undersøgelser har vist, at den bioopløselige fraktion af arsen er mindre end den totale koncentration, og at der derfor ved risikovurdering formentlig ikke er behov for at tage udgangspunkt i totalindholdet af arsen. Generelt er naturligt forekommende metaller mindre bioopløselige end metaller fra menneskeskabte kilder/forureninger /9/. Smith et al. /13/ viste også, at bioopløseligheden af arsen var lavere i jord med naturligt indhold af arsen i forhold til jord med menneskeskabt forurening.

Dette bekræftes også af de data, som er indsamlet i forbindelse med nærværende projekt. Dataene viser relativ stor variation for *in vitro* arsen bioopløseligheden, men viser dog samtidig, at det bioopløselige indhold er mindre end totalindholdet. Derudover ses det, at bioopløseligheden af arsen er lavere i uforurenede prøver (1-33 %), dvs. prøver med naturligt indhold af arsen, sammenlignet med forurenede prøver (<1 -99 %).

Ud over reelle forskelle i bioopløselighed, kan den store variation i dataene skyldes forskelle imellem *in vitro* testmetoderne og anvendte analysemetoder. Som både Wragg et al. /22/ og Juhasz et al. /23/ påpeger, har både test-pH og sammensætning af fordøjelsesvæsker stor indflydelse på bioopløseligheden. Derudover er resultaterne opgivet i % bioopløselighed, dvs. at måleresultater er sat i forhold til prøvens totalindhold. Forskellen i oplukning af prøvematerialet inden analyse af totalindhold har derfor stor indflydelse på % bioopløselighed.

De indsamlede data bekræfter tidligere konklusioner. På baggrund af datagrundlaget er det ikke muligt at beskrive en generisk sammenhæng for bioopløselighed og jordens egenskaber. Dataene bekræfter endvidere, at reduceret biotilgængelighed optræder for arsen. Dataene antyder endvidere en forventet højere bioopløselighed af arsen fra menneskeskabte kilder/forureninger end fra geogene kilder.

4.4.1 Bioopløselighed – RIVM metode

Forskningsgruppen BARGE har gennemført en metodeafprøvning for test af bioopløselighed af arsen, cadmium og bly i jord. Der er anvendt en harmoniseret *in vitro* testmetode - UBM (*in vitro* physiologically based ingestion bioaccessibility procedure for soils, called Unified BARGE Method). UBM er en modificeret version af RIVM metoden.

Med henblik på at teste bioopløseligheden for arsen omfattede undersøgelsen: jord, slagger og sediment. For det materiale, som indgik i undersøgelsen, blev der gennemført *in vivo* tests af biotilgængeligheden med svin som forsøgsdyr. Totalindholdet af arsen i de undersøgte materialer var i størrelsesorden 300 til

18.000 mg/kg, og den relative biotilgængelighed blev beregnet til henholdsvis 4 og 50 %. Bioopløseligheden (% af total-indholdet af arsen) var hhv. 14 og 6 % (mave- og tarmsegment, 1:100 jord til væskeforhold) og 19 og 17 % (mave- og tarmsegment, 1:1000 jord til væskeforhold) /20, 22/.

UBM metoden foreskriver, at pH efter mavesegment (tilsætning af mavesaft og inkubation) ligger mellem 1,2 og 1,7. Resultater af BARGE's undersøgelse viste for arsen, at pH'en varierede forholdsvis meget for nogle prøver.

Resultater for både biotilgængelighed og bioopløselighed viste relativ stor usikkerhed. Wragg et al. /22/ tilskrev det den relativt komplekse fysisk-kemiske sammensætning af de undersøgte jordprøver samt forskellen i pH i testen. Ved anvendelse af 0,06 g jord i testen (jord/væske-forhold på 1:1000) sammenlignet med 0,6 g jord (jord/væske-forhold på 1:100) kunne usikkerheden reduceres.

Lineær korrelation mellem *in vitro* bioopløselighed og *in vivo* biotilgængelighed er et af kriterierne for, at en test anses for at være velegnet til vurdering af jordforureningers bioopløselighed. Derudover skal testen vise en *in vitro* bioopløselighed, som i gennem-snit er lig med eller lidt højere end forureningens *in vivo* biotilgængelighed for samme jordprøve /2/, såfremt man ønsker, at testen skal give et overslag over biotilgængeligheden, som er i overensstemmelse med forsigtighedsprincippet.

I BARGE's undersøgelse viste en sammenligning af *in vitro* og *in vivo* data for arsen for en testopsætning med et jord/væske-forhold på 1:100 lineær korrelation (0,6 g jord i test), dog med lav hældning af kurverne /22/. For et højere jord-/væskeforhold på 1:1000 (0,06 g jord i test) viser dataene bedre lineær korrelation. Kurverne har en større hældning, og for *in vitro* bioopløselighed på ca. 10-60 % er testresultater lig med og lidt højere end forureningens *in vivo* biotilgængelighed. Wragg et al. /22/ konkluderede på baggrund af forskningsresultaterne, at metoden er anvendeligt for arsen.

Som en del af en rapport om forbedring af human risikovurdering ved implementering af oral biotilgængelighed for bly har Oomen et al. /25/ gennemført en validering af RIVM *in vitro* metoden med *in vivo* data. Sammenligningen af relativ *in vitro* bioopløselighed med relativ *in vivo* biotilgængelighed for både mave- og tarmsegment og for hhv. 0,06 g og 0,6 g jord viste for 0,06 g jord, at der var god korrelation mellem *in vitro* og *in vivo* data for hhv. mave- og tarmsegmentet. Grafisk sammenligning viste, at *in vitro* bioopløselighed i gennemsnit var lig med *in vivo* biotilgængelighed. Ved anvendelse af 0,6 g jord var der ligeledes god korrelation mellem *in vitro* og *in vivo* dataene for mavesegmentet, mens korrelationen var dårlig for tarmsegmentet. Dette svarer til, hvad Wragg et al. har observeret /22/. Oomen et al. /25/ tilskrev den dårlige korrelation høje pH-værdier i mavesegmentet og for lav bufferkapacitet af fordøjelsesvæskerne ved anvendelse af 0,6 g jord i testen.

Oomen et al. /25/ konkluderede, at der for arsen var korrelation mellem RIVM *in vitro* bioopløselighed og *in vivo* oral biotilgængelighed, dog under forudsætning af at pH i mavesegment er mellem 1 og 2, og der anvendes 0,06 g jord.

4.4.2 Diskussion

Valideringen af *in vitro* bioopløselighed mod *in vivo* biotilgængelighed viste, at UBM/RIVM metoden er anvendelig for arsen, dog under forudsætning af, at der anvendes et jord-væske-forhold på 1:1000, og at pH i mavesegmentet ligger mellem 1,2 og 1,7.

Et jord-væske-forhold på 1:1000 kan opnås ved at:

- 1) anvende 0,6 g prøvemateriale (som hidtil beskrevet i metoden) og at øge væskemængden til at opnå et jord-væske-forhold på 1.1000.
- 2) tage 0,06 g prøvemateriale i brug.

Alternativ 1 ville formentlig kunne reducere usikkerheden fra prøvetagning og neddeling af prøvemateriale, idet en større mængde kan tages i brug. Ulempen er dog, at det vil give nogle vanskeligheder ved den praktiske udførelse af forsøget. Det ville kræve forholdsvis store testbeholdere, hvilket kan give pladsproblemer, og det medfører en øget testpris på grund af et øget kemikalieforbrug.

Anvendes 0,06 g prøvematerialet, kan disse problemer (praktisk gennemførelse og øget pris) undgås. En relativ lav prøvemængde kan – afhængig af prøvens totalindhold og bioopløseligheden – give resultater, som er mindre end den analytiske detektionsgrænse. Derfor skal der ved testningen formuleres specifikke krav til analysekvaliteten.

5 Erfaring fra andre lande

Jordkvalitetskriterier er typisk fastlagt i form af en højest tilladelig værdi for totalindhold i jorden. Selvom der i fastsættelsen af kriterierne indgår en vurdering af forureningsstofferne giftighed, anses totalindhold for et utilstrækkelig mål for risikoen for mennesker ved indtag af jorden, da totalindhold ikke tager hensyn til, i hvilken grad stofferne kan (bio)opløses og dermed blive tilgængelig for optag i mennesker. Derfor er der i mange lande interesse for at anvende biotilgængelighed og test af bioopløselighed af jordforureninger i forbindelse med risikovurdering af jordforureninger.

I Nederlandene har man i de seneste år arbejdet hen imod en implementering af biotilgængeligheden i risikovurdering. En rapport lavet af RIVM fra 2009 /35/ giver et overblik over det aktuelle arbejde. Arbejdet er tilsyneladende nået så langt, at man har etableret en faktor for anvendelse af biotilgængelighed for bly, som kompenserer for forskellen i metoderne (RIVM og TIM metoden) /24/.

I USA har man implementeret en testmetode for bioopløselighed af bly. Metoden har status som en SOP – standard operating procedure – og er frit tilgængelig på US EPA's hjemmeside. Der findes dog ingen godkendte metoder for andre forureningsparametre på nuværende tidspunkt. I august/september 2010 blev der igangsat et 3-årigt projekt med U.S. Department of Defence (DoD), Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP), U.S. Department of Environment (DoE) og U.S. Environmental Protection Agency (EPA) som partnere /36/. Projektets formål er at undersøge mekanismerne i jorden, som har indflydelse på bioopløseligheden af As og Pb i jord.

BARC (Bioaccessibility research Canada) arbejder i Canada på implementering af test af bioopløselighed i risikovurdering. BARC har et tæt samarbejde med BARGE, som er den europæiske forskningsgruppe indenfor bioopløselighed.

INERIS gruppen i Frankrig er også involveret i arbejdet med bioopløseligheden. Der arbejdes i øjeblikket på en tilpasset version af UBM-metoden, og resultaterne fra en *in vivo* valideringen af metoden forventes at være tilgængelig i starten af 2011 /24/.

Alberts Juhasz (University of South Australia) er involveret i projekter om bioopløselighed i Australien. Australian National Environmental Protection Measure for the Assessment of Site Contamination (NEPM-ASC) har udarbejdet et dokument, som omfatter vejledning i, hvordan bioopløselighedsdata skal anvendes i risikovurderinger /36/. University of South Australia's forskning er fokuseret på bioopløseligheden af arsen, og relevante publikationer er inkluderet i nærværende projekt.

I England er der særlig interesse for at anvende bioopløselighedstest i risikovurdering, da der findes store områder med naturligt forhøjede koncentrationer af arsen i jord, som på grund af sin geologiske oprindelse måske ikke er bioopløselig /37/. Selvom nyere undersøgelser har vist, at der er

stor usikkerhed omkring bioopløselighedsdata, finder dataene anvendelse i risikovurderinger /38/. En metodeafprøvning af forskellige testmetoder til *in vitro* bestemmelse af bioopløselighed /27/ viste, at både forskel i testbetingelserne og måden at afrapportere testresultaterne på (resultater udtrykt i mg/kg eller % bioopløselighed) bidrog til stor variabilitet i bioopløselighedsdata. Derudover er det – på grund af mangel på relevante *in vivo* data – ofte ikke muligt at vurdere testmetodernes rigtighed /38/. Da der er tvivl om metodernes validitet, anbefaler den engelske miljøstyrelse ingen konkret testmetode til undersøgelse af bioopløselighed. Hvis der gennemføres bioopløselighedstest for arsen, anbefales det at bruge en ”lines of evidence approach” ved risikovurderingen. Det betyder, at risikovurderingen ikke udelukkende skal baseres på f.eks. resultater fra en *in vitro* test, men at den også skal omfatte andre relevante stedspecifikke undersøgelser/information /39/.

6 Vurdering

Gennemgang af litteraturen har vist, at der findes en del forskningsresultater fra test for bioopløseligheden af arsen. Dataene viser, at det er forskellige *in vitro* testmetoder, som finder anvendelse, og at resultaterne er behæftet med stor variation. Variationen skyldes dels forskelle i test- og analysemetoderne, dels reelle forskelle i arsens bioopløselighed fra forskellige jorder og forureningskilder.

Derudover er der usikkerhed omkring metodernes rigtighed, idet der kun i sjældne tilfælde er gennemført en validering af metoden med *in vivo* biotilgængelighedsdata. Dog er der vist lineær sammenhæng imellem *in vitro* bioopløselighed og *in vivo* biotilgængelighed af arsen for et mindre antal prøver, hvor bioopløseligheden var lig med/højere end biotilgængeligheden, således som det kræves for en forsigtig anvendelse af test for bioopløselighed i risikovurdering af arsenforurenet jord.

De indsamlede data bekræfter tidligere konklusioner om, at det ikke er muligt at beskrive en generisk sammenhæng for bioopløselighed og jordens egenskaber. Dataene bekræfter endvidere, at reduceret biotilgængelighed er muligt for arsen.

Der foreligger kun et begrænset antal resultater for bioopløseligheden af arsen, som er fremkommet med RIVM metoden eller modificerede versioner af metoden. RIVM metoden er anerkendt i Danmark til bly og cadmium og er implementeret som testmetode hos DHI. Disse forskningsresultater er valideret mod *in vivo* data og viser, at RIVM metoden kan anvendes til bestemmelse af *in vitro* bioopløselighed af arsen. Der er dog givet nogle forbehold vedrørende testbetingelserne. Jord-væske-forhold i testen og pH i mavesegmentet anses for at være kritiske parametre ved udførelse af test for arsen. Det forslås derfor, at test af bioopløseligheden af arsen gennemføres for et jord-væske-forhold på 1:1000 (0,06 g jord) og at anvende pH-kriteriet $1,2 < \text{pH} < 1,7$ for mavesegmentet.

Derudover forslås det at medtage referencematerialer med kendt bioopløselighed i test for at kunne validere testresultaterne.

7 Referencer

- /1/ Grøn, C., Andersen, L. (2003) Human bioaccessibility of heavy metals and PAH from soil, Environmental project No. 840, Technology programme for soil and groundwater contamination, Danish Environmental Protection Agency
- /2/ Grøn, C., Samsøe-Petersen, L., Asmussen, O.W. (2006) Test for human bioopløselighed af jordforureninger, Miljøprojekt Nr. 1088, Miljøstyrelsen.
- /3/ Miljøstyrelsen (2006) Jord i laboratoriet, Miljønyt nr. 32, 13. juni 2006, <http://www.miljonyt.dk/97/372.htm>
- /4/ Holm, P.E., Villholth, K.G., Asmussen, O.W., Andersen, L. (2000) Undersøgelse af den kemiske sammensætning og form (speciering) af arsen i forurenet grundvand, Frederiksborg Amt og, Amternes Videncenter for Jordforurening, Teknik og Administration, Nr. 2 2000, <http://www.avjinfo.dk/filer/udgivelser/rapporter/23/arsen.pdf>
- /5/ MST (2002) Arsen - Jordkvalitetskriterium: 20 mg/kg jord, <http://www.mst.dk/NR/rdonlyres/655CD70E-5B3D-411B-B0BF-1FBD80E439A3/0/Arsendec2002.pdf>
- /6/ Bergman, L. (2011) E-mail kommunikation med Lisbeth Bergman, Region Sjælland, februar 2011
- /7/ Helweg, A. (2003) Kemiske stoffer i miljøet, Gads forlag, 1. udgave, 2. oplæg 2003
- /8/ US EPA (1986) Lead arsenate EPA Pesticide Fact Sheet 12/86, <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/fenitrothion-methylpara/lead-arsenate/insect-prof-leadars.html>
- /9/ Ljung, K., Oomen, A., Duits, M., Selinus, O., Berglund, M. (2007) Bioaccessibility of metals in urban playgrounds, Journal of Environmental Science and Health Part A, 42, 1241-1250
- /10/ Girouard, E., Zagury, G.J. (2009) Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction
- /11/ Lu, Y., Yin, W., Huang, L., Zhang, G., Zhao, Y. (2010) Assessment of bioaccessibility and exposure risk of arsenic and lead in urban soils of Guangzhou City, China, Environ. Geochem. Health, Online First™, 3 June 2010, <http://www.springerlink.com/content/74174037n251k25u/fulltext.pdf>
- /12/ Morman, S.A., Plumlee, G.S., Smith, D.B. (2009) Application of *in vitro* extraction studies to evaluate element bioaccessibility in soils from a transect across the United States and Canada, Applied Geochemistry, 24, 1454-1463
- /13/ Smith, E., Weber, J., Juhasz, A.L. (2009) Arsenic distribution and bioaccessibility across particle fraction in historically contaminated soils, Environ. Geochem. Health, 31, 85-92
- /14/ Nathanail, P., McCaffrey, C., Ogden, R., Foster, N., Gillett, A., Haynes, D. (2004) Uptake of arsenic by vegetables for human consumption: a study of Wellingborough allotment plots, Land Contamination & Reclamation, 12(3), 219-238
- /15/ Juhasz, A.L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., Sansom, L., Naidu, R. (2007) In vitro assessment of arsenic

- bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils, *Chemosphere*, 69, 69-78
- /16/ Juhasz, A.L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., Sansom, L., Naidu, R. (2007a) Comparison of *in vivo* and *in vitro* methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils, *Chemosphere*, 69, 961-966
- /17/ Smith, E., Naidu, R., Weber, J., Juhasz, A.L. (2008) The impact of sequestration on the bioaccessibility of arsenic in long-term contaminated soil, *Chemosphere*, 71, 773-780
- /18/ Palumbo-Roe, B., Cave, M.R., Klinck, B.A., Wragg, J., Taylor, H., O'Donnell, K.E., Shaw, R.A. (2005) Bioaccessibility of arsenic in soils developed over Jurassic ironstones in eastern England, *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 121-130
- /19/ Palumbo-Roe, B., Klinck, B. (2007) Bioaccessibility of arsenic in mine waste-contaminated soils: A case study from an abandoned arsenic mine in SW England (UK), *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 1251-1261
- /20/ Wragg, J., Cave, M., Nathanail, P. (2007) A study of the relationship between arsenic bioaccessibility and its solid-phase distribution in soils from Wellingborough, UK, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 1303-1315
- /21/ Subacz, J.L., Barnett, M.O., Jardine, P.M., Stewart, M.A. (2007) Decreasing arsenic bioaccessibility/bioavailability in soils with iron amendments, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 1317-1329
- /22/ Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Grøn, C., Oomen, A., Reimer, K., Tack, K., Van de Wiele, T. () An Interlaboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil (in press), data findes i Wragg, J., Cave, M. R., and Taylor, H. (2008) Interlaboratory trial of a Unified Bioaccessibility Procedure. British Geological Survey Open Report, OR/07/027
- /23/ Juhasz, A., Weber, J., Smith, E., Naidu, R., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., Sansom, L. (2010) Assessment of four commonly employed in vitro arsenic bioaccessibility assays for predicting in vivo relative arsenic bioavailability in contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 9487-9494
- /24/ Wragg, J. (2010) Personlig email-korrespondance og telefonsamtale, November 2010
- /25/ Oomen, A.G., Brandon, E.F.A., Swartjes, F.A., Sips, A.J.A.M. (2006) How can information on oral bioavailability improve human health risk assessment for lead-contaminated soils? Implementation and scientific basis, RIVM report 711701042/2006
- /26/ Tang, X.-Y., Zhu, Y.-G., Shan, X.-Q., McLaren, R., Duan, J. (2007) The aging effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China, *Chemosphere* 66, 1183-1190
- /27/ Barnes, B., Saikat, S., Westwood, D. (2007) Interlaboratory comparison of in vitro bioaccessibility measurements for arsenic, lead and nickel in soil, Environment Agency, Science report – SC040060/SR2, <http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/1-SCHO0307BMLF-e-e.pdf>
- /28/ Saikat, S., Barnes, B., Westwood, D. (2007) A review of laboratory results for bioaccessibility values of arsenic, lead and nickel in contaminated UK soils, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 1213-1221

- /29/ Nathanail, C.P., Smith, R. (2007) Incorporating bioaccessibility in detailed quantitative human health risk assessment, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 1193-1202
- /30/ Basta, N.T., Foster, J.N., Dayton, E.A., Rodriguez, R.R., Casteel, S.W. (2007) The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42, 1275-1281
- /31/ Gaw, S.K., Kim, N.D., Northcott, G.L., Wilkins, A.L., Robinson, G. (2008): Developing site-specific guidelines for orchard Soils Based on bioaccessibility – Can it be done?, *Chemistry in New Zealand*, 72 (2), 47-50,
<http://researchcommons.waikato.ac.nz/bitstream/10289/4568/1/Developing%20Site-Specific%20Guidelines.pdf>
- /32/ Gaw, S. (2010) Personal email-korrespondance, November 2010
- /33/ Karadaş, C., Kara, D. (2010) In vitro gastro-intestinal method for the assessment of heavy metal bioavailability in contaminated soil, *Environ. Sci. Pollut. Res*, Online First™, 3 November 2010,
<http://www.springerlink.com/content/nr45681188114400/fulltext.pdf>
- /34/ Mojsilovic, O. (2009) Estimating bioaccessibility, phytoavailability and phytotoxicity of contaminant arsenic in soils at former sheep dip sites, Thesis, Lincoln University,
<http://researcharchive.lincoln.ac.nz/dspace/handle/10182/1142>
- /35/ Brand, E., Peijnenburg, W., Goenenberg, B., Vink, J., Lijzen, J., Ten Hulscher, D., Jonker, C., Romkens, P., Roex, E. (2009) Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework, RIVM Report 711701084/2009
- /36/ BioAccessability Research Canada (BARC) (2010) Webinar Proceedings October 5, 2010,
<http://www.bioavailabilityresearch.ca/BARC%20webinar%20proceedings%20%20Oct%205,%202010.pdf>
- /37/ UK Environment Agency (2005) Science update on the use of bioaccessibility testing in risk assessment of land contamination,
http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Leisure/2-science_update_1284046.pdf
- /38/ UK Environment Agency (2007) Bioaccessibility Science Update 2007,
http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Leisure/3-science_update_02_1793841.pdf
- /39/ UK Environment Agency (2010) Oral bioaccessibility testing – our view and publications on oral bioaccessibility of soil contaminants,
<http://www.environment-agency.gov.uk/research/planning/33712.aspx?style=print>

Data As – bioopløselighed /1/

Soil	Source	Speciation	Concentration (mg/kg dw)	Test ¹	Bioaccessibility	Reference
Soil 4 mountain types	mine waste	-	140-350	DIN	stomach 1,2-34% stomach and intestine 2,2-40%	(1)
Soil 12 types	wood preservatives	-	57-63	DIN	stomach 0,48-100% stomach and intestine 6,5-29%	(1)
Soil 21 types	-	-	2-690	DIN	stomach and intestine 5-60%	(2)
Soil 3 types	waste and urban impact	-	4,8-680	DIN ²	stomach 1,6-82 stomach and intestine 2,9-85	(1)
Soil	mine waste	-	230-18.000	IVG/PBET	stomach 17%/12% stomach and intestine 15%/8,3%	(3)
Soil mountain ³	mine waste	-	630	Mass-balance	stomach 69% stomach and intestine 66%	(4)
Soil urban	wood treated with copper-chromium arsenate	-	160	Mass-balance	stomach and intestine ⁴ 41%	(5)
Soil 10 types ⁵	mine waste	-	19-47	PBET	stomach 23-48% stomach and intestine 8,5-56%	(6)
Soil urban	mine waste	oxides iron oxides	410-3.900	PBET	stomach 49-55% stomach and intestine 44-50%	(7)
Dust house	mine waste	oxides silicates	170	PBET	stomach 34% stomach and intestine 32%	(7)

¹ See table 6.3 of main report for method descriptions.

² Modified according to Rotard.

³ NIST SRM 2710 standard reference material.

⁴ The method allowed for separate determination of stomach and small intestine dissolution.

⁵ Data presented for ungrounded bulk samples presented only.

Soil	Source	Speciation	Concentration (mg/kg dw)	Test ¹	Bioaccessibility	Reference
		sulphides				
Soil urban	steel industry	-	15-160	PBET	stomach and intestine 6-15%	(8)
Soil urban	mine waste	-	19-94	PBET	stomach and intestine 2-9%	(8)
Soil	mine waste and industry	-	250-70.000	PBET	stomach and intestine 0,5-42%	(8)
Soil agricultural	-	-	59-170	PBET	stomach and intestine 6-15%	(8)
Soil	-	-	101-205	PBET	stomach and intestine 7-17%	(8)
Soil mountain	mine waste	sulphides (enargite, tennantite and arsenopyrite)	1.400	PBET ⁶	stomach and intestine 12%	(9)
Soil	-	-	17-100	PREP	stomach and intestine 10-56%	(10)
Soil mountain	mine waste	sulphide (arsenopyrite)	1.400-2.100	PREP ⁷	stomach 13-16% stomach and intestine 16-25%	(11)
Soil agricultural and paddy	mine waste	sulphide (arsenopyrite)	6,7-76	SBET	stomach 18-20% ⁸	(12)
Soil	-	-	55-77	SBET DIN/RIVM/TIM	stomach 50% stomach and intestine 44-96%	(13)
Soil mountain	-	-	210-240	SBET DIN/RIVM/TIM	stomach 11% stomach and intestine 15-19%	(13)
Soil mountain	-	-	88-100	SBET DIN/RIVM/TIM	stomach 59% stomach and intestine 50-	(13)

⁶ Early version.

⁷ < 125 µm particles only.

⁸ Mean for paddy soil and agricultural soils, respectively, ranges 4,7-32%.

Soil	Source	Speciation	Concentration (mg/kg dw)	Test ¹	Bioaccessibility	Reference
					59%	
Soil 36 types	added AsO ₄ ---	As(V)	81-100	SBET	stomach 2,6-100% ⁹	(14)

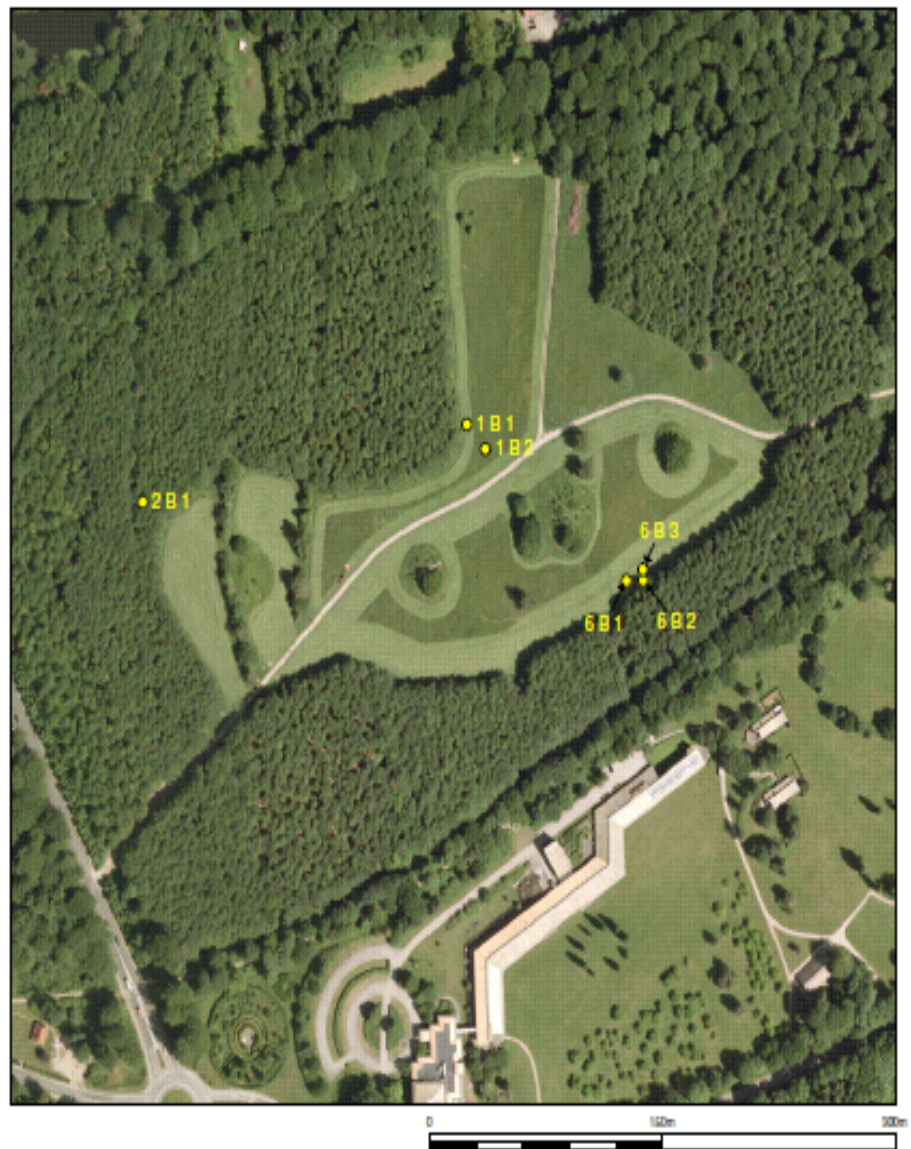
⁹ 6 months after spiking.

Referencer for Bilag

- /1/ Barkowski, D., Günther, P., Krause, H., and Machtoff, M. Methoden und Ergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit relevanter Schadstoffe in kontaminierten Böden und Materialien. 1999. Berlin, Umweltbundesamt.
- /2/ Hack, A., Welge, P., Wittsiepe, J., and Wilhelm, M. Aufnahme und Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell (Minischwein). 2002. Bochum, Ruhr-Universität Bochums.
- /3/ Rodriguez,RR, Basta,NT, Casteel,SW, Pace,LW: An *In Vitro* Gastrointestinal Method to Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. *Environmental Science & Technology* 33:642-649, 1999.
- /4/ Ellickson,KM, Meeker,RJ, Gallo,MA, Buckley,B, Lioy,PJ: Oral Bioavailability of Lead and Arsenic from a NIST Standard Reference Soil Material. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40:128-135, 2001.
- /5/ Hamel,SC, Ellickson,KM, Lioy,PJ: The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *The Science of the Total Environment* 243/244:273-283, 1999.
- /6/ Ontario Ministry of the Environment. Soil investigation and human health risk assessment for the Rodney Street Community. 2002. Ontario Ministry of the Environment.
- /7/ Ruby,MV, Davis,A, Schoof,R, Eberle,S, Sellstone,CM: Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environmental Science & Technology* 30:422-430, 1996.
- /8/ Cave, M. R., Wragg, J., Palumbo, B., and Klinck, B. A. Measurement of the bioaccessibility of arsenic in UK soils. 2002. Nottingham, British Geological Survey.
- /9/ Davis,A, Ruby,MV, Bergstrom,PD: Bioavailability of Arsenic and Lead in Soils from the Butte, Montana, Mining district. *Environmental Science & Technology* 26:461-468, 1992.
- /10/ CB Research International Corporation. Development of a Physiological Relevant Extraction Procedure. CBR 423. 1993. Sydney, Australia, CBR International.
- /11/ Williams, T. M., Rawlins, B. G., Smith, B., and Breward, N. *In-Vitro* Determination of Arsenic Bioavailability in Contaminated Soil and Mineral Beneficiation Waste from Ron Phibun, Southern Thailand: A Basis for Improved Human Risk Assessment. *Environmental Geochemistry and Health* 20: 169-177. 1998.
- /12/ Kim,J-Y, Kim,K-W, Lee,J-U, Lee,J-S, Cook,J: Assessment of As and Heavy Metal Contamination in the Vicinity of Duckum Au-Ag Mine, Korea. *Environmental Geochemistry and Health* 24:215-227, 2002.
- /13/ Oomen,AG, Hack,A, Minekus,M, Zeijdner,E, Cornelis,C, Schoeters,G, Verstraete,W, van de Wiele,T, Wragg,J, Rempelberg,CJM, Sips,AJAM, van Wijnen,JH: Comparison of Five *In Vitro* Digestion Models To Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. *Environmental Science & Technology* 36:3326-3334, 2002
- /14/ Stewart,MA, Jardine,PhM, Barnett,MO, Mehlhorn,TL, Hyder,LK, McKay,LD: Influence of Soil Geochemical and Physical Properties on the Sorption and Bioaccessibility of Cr(III). *Journal of Environmental Quality* 6: 2002.

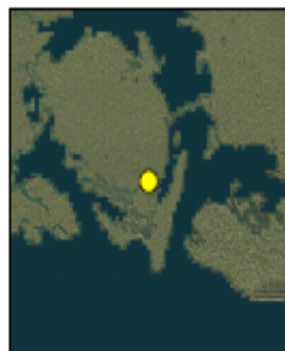
Bilag 2

Oversigt over prøvetagningslokaliteter



Prøvetagning i Gl. Hestehauge, Fyn

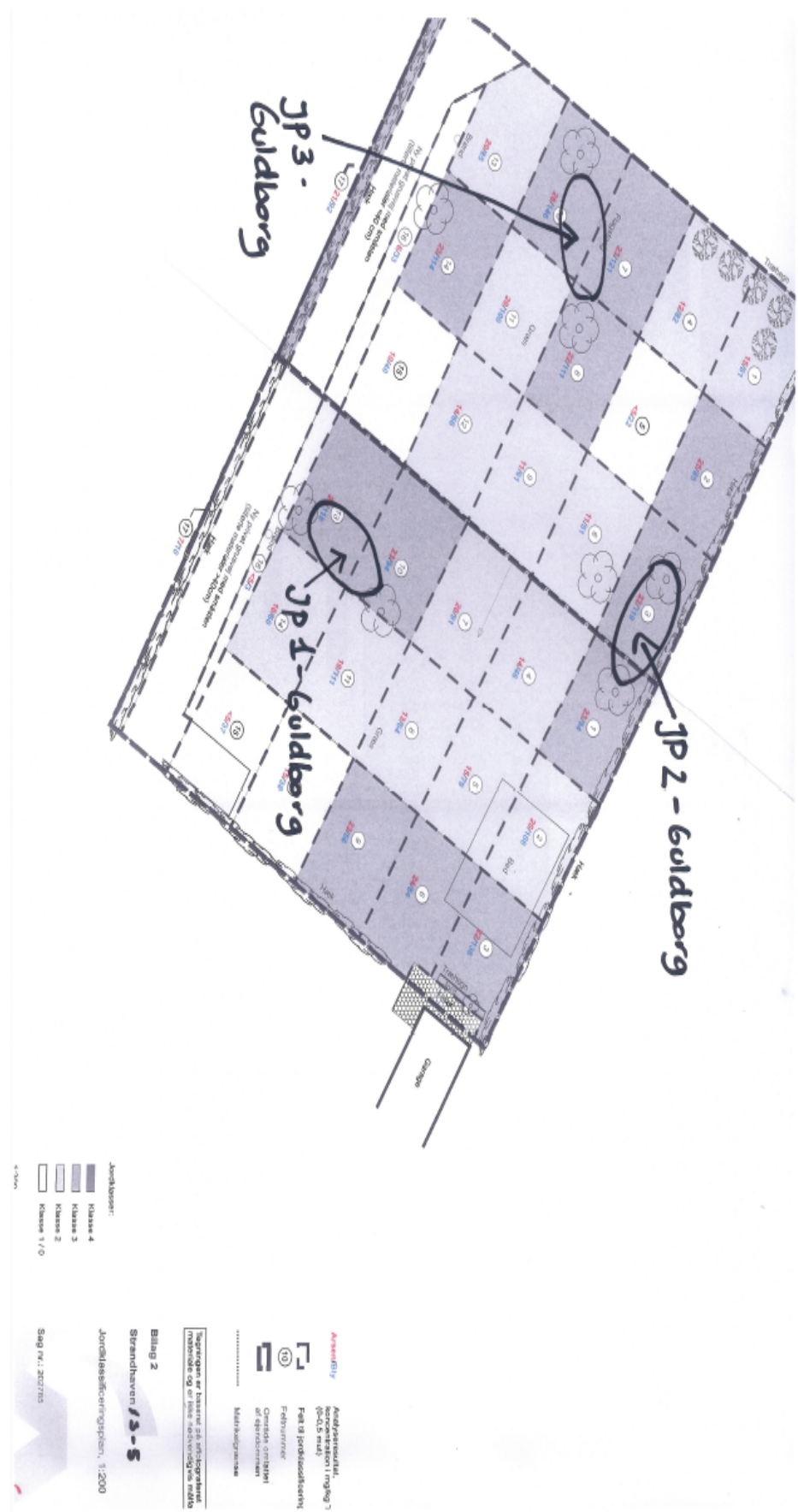
27-04-2011



FIGUR 8.1 OVERSIGT OVER PRØVETAGNINGSLOKALITETER – GL. HESTEHAUGE, FYN



FIGUR 8.2 OVERSIGT OVER PRØVETAGNINGSLOKALITETER GULDBORG HAVE, LOLLAND



FIGUR 8.3 OVERSICHT OVER PRØVETAGNINGSLOKALITETER GULDBORG HAVE, LOLLAND

TABEL B 1 PRØVEREGISTRERING

Prøvebetegnelse ifølge prøvetager	DHI prøve ID	Dato for prøvemodtagelse	Prøvevægt (inkl. emballage)
Gl. Hestehauge 1B 1	R-013-11	28-04-2011	4,73 kg
Gl. Hestehauge 1B 2	R-014-11	28-04-2011	5,68 kg
Gl. Hestehauge 2B 1	R-015-11	28-04-2011	5,32 kg
Gl. Hestehauge 6B 1	R-016-11	28-04-2011	5,54 kg
Gl. Hestehauge 6B 2	R-017-11	28-04-2011	5,28 kg
Gl. Hestehauge 6B 3	R-018-11	28-04-2011	5,22 kg
Guldborg Have JP1	R-019-11	06-05-2011	6,95 kg
Guldborg Have JP2	R-020-11	06-05-2011	7,08 kg
Guldborg Have JP3	R-021-11	06-05-2011	6,88 kg

Bilag 3

Resultater fra indledende faststofanalyser udført af Milana A/S

TABEL B 2 RESULTATER FRA INDLEDENDE FASTSTOFANALYSER UDFØRT HOS MILANA
A/S

Prøvenr.	Prøvemrk.	Modtaget	Prøvested	Adresse	Arsen, As DS ₂₅₉ /ICP mg/kg TS	Bly, Pb DS ₂₅₉ /I CP mg/kg TS	Tørstof- indhold DS 204 %
33175	R-013-11 1B 1	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	20	61	86,5
33176	R-014-11 1B 2	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	20	70	84,5
33177	R-015-11 2B 1	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	16	51	85,4
33178	R-016-11 6B 1	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	43	141	82,2
33179	R-017-11 6B 2	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	24	80	83,2
33180	R-018-11 6B 3	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	32	104	84,8
33181	R-019-11 Guld- borghave JP1	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	28	117	90,1
33182	R-020-11 Guld- borghave JP2	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	33	160	89,4
33183	R-021-11 Guld- borghave JP3	18-05-2011	Sag 205003	Flere adresser	33	184	90,9

Bilag 4

Resultater fra faststofanalyser udført af Eurofins A/S



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C34306
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C3430601

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 1 af 5

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Jord
Prøveudtagning...: 2011.06.09 - 2011.06.15
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.20 - 2011.06.27

Prøvenr.: C3430601		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 09/06/2011				
Prøvemærke: R-016-11				
Tørstof	98 %	0.05	DS 204 mod.	10
Kulstof, totalt organisk TOC	24000 mg/kg ts.	500.00	ISO 10694	20
Arsen (As)	45 mg/kg ts.	0.20	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	150 mg/kg ts.	0.10	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C34306
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C3430602

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 2 af 5

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Jord
Prøveudtagning...: 2011.06.09 - 2011.06.15
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.20 - 2011.06.27

Prøvenr.: C3430602		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 09/06/2011				
Prøvemærke: R-017-11				
Tørstof	98 %	0.05	DS 204 mod.	10
Kulstof, totalt organisk TOC	19000 mg/kg ts.	500.00	ISO 10694	20
Arsen (As)	30 mg/kg ts.	0.20	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	110 mg/kg ts.	0.10	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C34306
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C3430603

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 3 af 5

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Jord
Prøveudtagning...: 2011.06.09 - 2011.06.15
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.20 - 2011.06.27

Prøvenr.: C3430603		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 09/06/2011				
Prøvemærke: R-019-11				
Tørstof	99 %	0.05	DS 204 mod.	10
Kulstof, totalt organisk TOC	13000 mg/kg ts.	500.00	ISO 10694	20
Arsen (As)	30 mg/kg ts.	0.20	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	140 mg/kg ts.	0.10	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C34306
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C3430604

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 4 af 5

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Jord
Prøveudtagning...: 2011.06.09 - 2011.06.15
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.20 - 2011.06.27

Prøvenr.: C3430604		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 09/06/2011				
Prøvemærke: R-21-11				
Tørstof	99 %	0.05	DS 204 mod.	10
Kulstof, totalt organisk TOC	16000 mg/kg ts.	500.00	ISO 10694	20
Arsen (As)	37 mg/kg ts.	0.20	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	220 mg/kg ts.	0.10	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C34306
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C3430605

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 5 af 5

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Jord
Prøveudtagning...: 2011.06.09 - 2011.06.15
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.20 - 2011.06.27

Prøvenr.: C3430605		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID: 09/06/2011		Metoder		
Prøvemærke: SRM 2711				
Tørstof	98 %	0.05	DS 204 mod.	10
Kulstof, totalt organisk TOC	10000 mg/kg ts.	500.00	ISO 10694	20
Arsen (As)	100 mg/kg ts.	0.20	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	1200 mg/kg ts.	0.10	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Lars Møller Jensen

Kontaktperson

28. juni 2011

Lars Møller Jensen

Godkendt af

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Bilag 5

Resultater fra analysen af reaktive overflader udført af ECN, Holland

Standard calculations for Extractable Iron and Aluminium				Date: 14-07-2011			
Instructions for use:				Box: 16425			
Only fill in the marked cells.				Granular size of sample: as received			
All calculations will be done automatically.							

Samplecode	Extractiontype	Sample weight Wet (g)	Dry residue %	Sample weight Dry (g)	Extract volume added (g)	Total volume (g)	L/S ratio	ICP Al ³ (mg/L)	ICP Fe ³ (mg/L)	ICP Mn ² (mg/L)
R-016-11	Ascorbate	3	97,8	2,9	60,0	60,1	20,5	38,4	134,9	28,2
	Dithionite	3	97,8	2,9	60,0	60,1	20,5	81,2	299,2	27,0
	Oxalate	3	97,8	2,9	300,0	300,1	102,3	10,3	35,5	5,9
R-017-11	Ascorbate	3	98,2	2,9	60,0	60,1	20,4	41,9	138,0	33,1
	Dithionite	3	98,2	2,9	60,0	60,1	20,4	81,4	295,8	33,7
	Oxalate	3	98,2	2,9	300,0	300,1	101,9	10,4	34,7	6,7
R-019-11	Ascorbate	3	98,5	3,0	60,0	60,0	20,3	11,4	65,6	11,6
	Dithionite	3	98,5	3,0	60,0	60,0	20,3	60,1	253,8	14,4
	Oxalate	3	98,5	3,0	300,0	300,0	101,5	4,8	18,8	2,8
R-021-11	Ascorbate	3	98,3	2,9	60,0	60,1	20,4	12,7	59,3	10,8
	Dithionite	3	98,3	2,9	60,0	60,1	20,4	55,8	228,7	14,0
	Oxalate	3	98,3	2,9	300,0	300,1	101,7	5,1	18,8	2,9

Calculations of Fe and Al oxyde fractions in mol/kg.

The amounts of Fe and Al from different extractions are converted to an amount of HFO.

Samplecode		Extractiontype	Al(mg/kg)	Fe(mg/kg)	Mn(mg/kg)	Al (mol/kg)	Fe(mol/kg)	Mn(mol/kg)
R-016-11	Ascorbate	Amorphous Fe	787	2762	578	0,029145817	0,049504465	0,01052352
	0 Dithionite	Amorphous + Crystalline Fe	1663	6125	552	0,061586492	0,109770306	0,01005465
	0 Oxalate	Amorphous Al	1053	3631	607	0,039004035	0,065070458	0,01105747
R-017-11	Ascorbate	Amorphous Fe	855	2814	674	0,031663766	0,050424109	0,01226329
	0 Dithionite	Amorphous + Crystalline Fe	1660	6030	687	0,061474044	0,108072139	0,01250475
	0 Oxalate	Amorphous Al	1059	3538	681	0,039233746	0,063411588	0,01239996
R-019-11	Ascorbate	Amorphous Fe	232	1333	237	0,008584693	0,023882079	0,00430562
	0 Dithionite	Amorphous + Crystalline Fe	1221	5157	292	0,045228888	0,092416356	0,00531959
	0 Oxalate	Amorphous Al	489	1909	281	0,018116761	0,034218748	0,00510664
R-021-11	Ascorbate	Amorphous Fe	258	1207	219	0,009543956	0,021630705	0,00399157
	0 Dithionite	Amorphous + Crystalline Fe	1137	4656	286	0,042110501	0,083446988	0,00520361
	0 Oxalate	Amorphous Al	521	1917	295	0,019305003	0,034361627	0,00537517

Estimation of model parameters

The calculation of the model parameters is done after:

Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study, Environ. Sci Technol., 2004, 38, 4390-4395.

Assumptions on specific surface area of different Fe/Al fractions:

Type	surf. Area (m ² /g)	Molar mass of HFO	89 g/mol
Amorphous Fe	600		
Crystalline Fe	100		
Amorphous Al	600		

Samplecode	Extractiontype	Fe_cryst (mol/kg)	HFO (kg/kg)
R-016-11	Ascorbate	Amorphous Fe	4,41E-03
	Dithionite	Crystalline Fe	0,060265841
	Oxalate	Amorphous Al	3,47E-03
		Total HFO	8,77E-03
R-017-11	Ascorbate	Amorphous Fe	4,49E-03
	Dithionite	Crystalline Fe	0,05764803
	Oxalate	Amorphous Al	3,49E-03
		Total HFO	8,83E-03
R-019-11	Ascorbate	Amorphous Fe	2,13E-03
	Dithionite	Crystalline Fe	0,068534276
	Oxalate	Amorphous Al	1,61E-03
		Total HFO	4,75E-03
R-021-11	Ascorbate	Amorphous Fe	1,93E-03
	Dithionite	Crystalline Fe	0,061816283
	Oxalate	Amorphous Al	1,72E-03
		Total HFO	4,56E-03

Bilag 6

Resultater fra analysen af arsenspeciering udført af Fødevareinstituttet, DTU

Til:

DHI

Agern Allé 5

DK-2970 Hørsholm

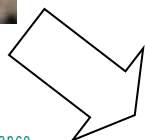
Denmark

Attn: Anke Oberender

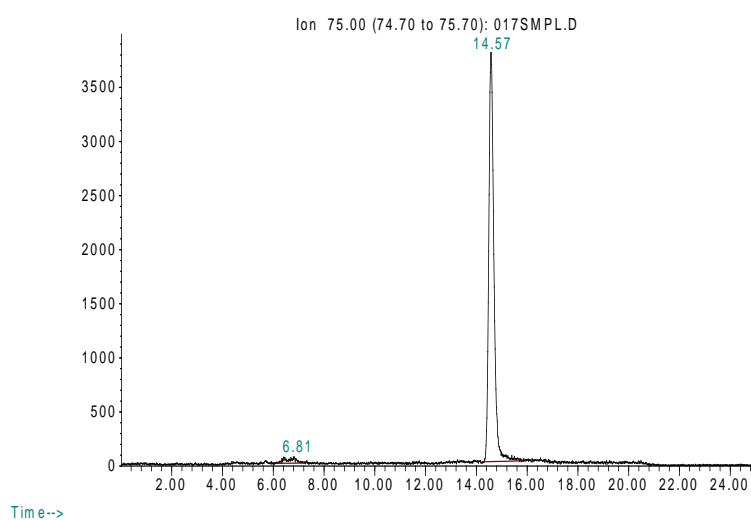
Arsen speciering i jord

*Resultater fra HPLC-
ICPMS analyser*

jjsl/11-07-2011



Abundance



Arsenspecieringsanalyser af jordprøver fra DHI

Prøver:

4 jordprøver fra DHI modtaget 29-06-2011. 1 certificeret reference materiale fra NIST (NIST2709A San Joaquin soil med certificeret total arsen koncentration 10.5 +/- 0,3 mg/kg).

Analysemetode:

Analysemetoden følger principperne i Montperrus et al, hvor ammonium oxalat blev fundet til at være det mest effektive ekstraktionsmiddel for arsenforbindelser i jord. Ekstraktionen blev foretaget som følger:

Ekstraktion med 0,2 M ammonium oxalat

- Afvej 0,3 gram prøve
- Tilsæt 25 mL 0,2 M ammonium oxalat
- Mikrobølge assisteret ekstraktion ved 90°C i 20 min
- Lad væsken afkøle
- Fortynd til 50 mL med milli-q vand
- Overfør til centrifuge-rør
- Centrifuger (20 min ved ca 3-4000 rpm)
- Overfør supernatant til rent rør
- Denne opløsning sættes på køl indtil analyse
- Prøverne fortyndes yderligere x20 med vand inden analyse

To standard-opløsninger af As(III) og As(V) blev ligeledes analyseret efter behandling med samme ekstraktionsprocedure for at afsløre eventuel omdannelse. Der blev ikke fundet nogen omdannelse As(III) <-> As(V) ved denne procedure.

Arsen-specieringsanalyser med HPLC-ICPMS:

HPLC-metode efter principperne beskrevet i Sloth et al (2004). Der anvendes gradient eluering med anionbytnings HPLC-ICPMS. Følgende HPLC metode blev anvendt.

- Mobilfase A: 0 mM i 3 % MeOH, pH 10.3
- Mobilfase B: 100 mM (NH₄)₂CO₃ i 3% MeOH, pH 10.3

Tid (min)	Flow (ml/min)	Mobilfase konc (mM)
0 - 7,5	0,7	10->30
7,5 – 10	1	30
10-18	1	50
18-25	1	10

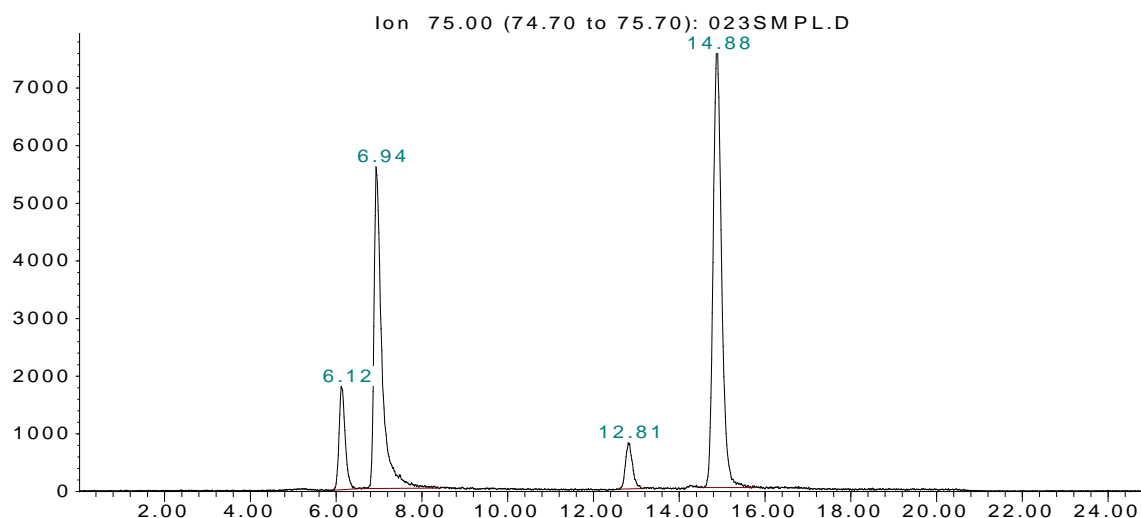
Metoden giver en god separation af anioniske As forbindelser herunder:

- As(III) Arsenit
- As(V) Arsenat

- MA Monomethylarsonsyre
- DMA Dimethylarsinsyre

Følgende kromatogram viser analyse af en standard, som indeholder disse 4 arsenforbindelser

Abundance



Time-->

Fig 1 Kromatogram med blanding af 4 arsen-forbindelser. DMA (6.12 min), As(III) (6.94 min), MA (12.81 min) og As(V) (14.66 min).

Kvantificering:

Kvantificering med ekstern kalibreringskurve af AsV standarder i matrix-matched solvent.

Resultater:

Fig 2 viser et typisk kromatogram fra en jordprøve (R016-11). Alle kromatogrammer af de andre prøver samt reference-prøven ligner dette. Arsenat er den klart dominerende arsen-forbindelse og der er endvidere en mindre top omkring 6.6 min, som kan være Arsenit. Denne top er dog i alle 4 jordprøver for lille til at blive kvantificeret. Tabel 1 viser de opnåede resultater for analysen, sammenholdt med total arsen koncentrationer fra analyse hos Eurofins. Alle resultater er gennemsnit af to replikater. Usikkerheden på analysen er estimeret som 2 gange den poolede RSD for de 5 dobbeltbestemmelse (pooled RSD=2,8%).

Tabel 1 Analyseresultater

Prøve	Arsenat koncentration (mg/kg)	Total As (mg/kg)*	Ekstraktionseffektivitet (%)
R016-11	41,5 + /- 2,3	45*	92,2
R017-11	28,3 +/- 1,6	30*	94,3
R019-11	30,6 +/- 1,7	30*	102,1
R021-11	33,6 +/- 1,9	37*	90,8
NIST2709A	7,8 +/- 0,4	10,5 +/- 0,3**	74,1

* Resultater fra Eurofins; ** certificeret koncentration

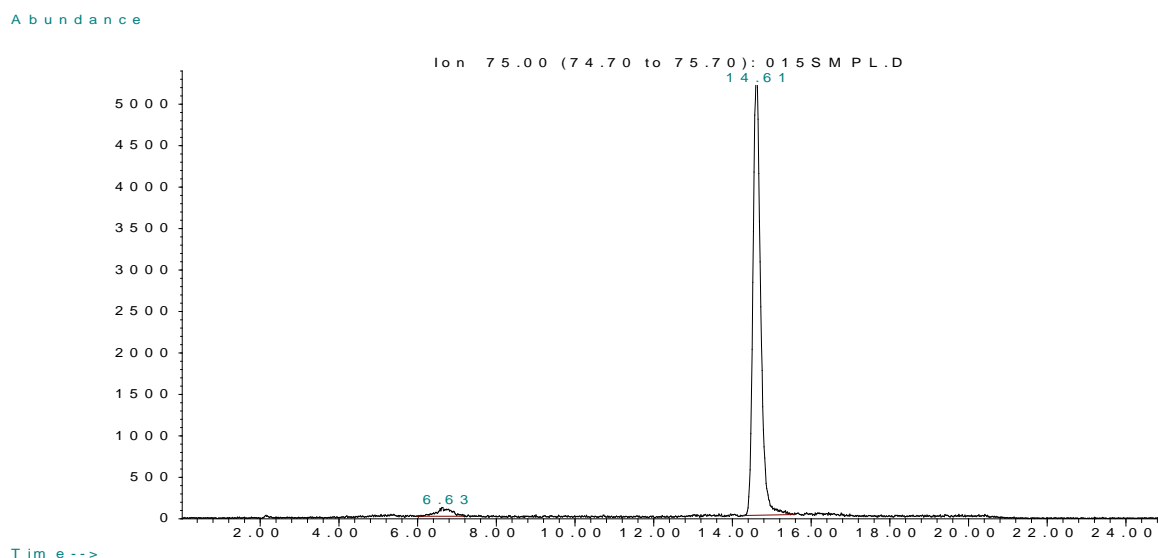


Fig 2 Kromatogram af ekstrakt fra prøve R016-11. As(V) (14.51 min) er den dominerende arsen-forbindelse, mens der ses en mindre top ved 6.63 min, som sandsynligvis er As(III).

Ekstraktionseffektiviteten er i samme størrelsesorden eller bedre end rapporteret af Montperrus, som fandt en ekstraktionseffektivitet på 82 +/- 3 % i NIST2709 San Joaquin soil (tidligere udgave af referencematerialet, som blev anvendt her (NIST 2709A). Montperrus fandt også kun arsenat i sine analyser af referencematerialet.

Konklusion:

Ud fra resultaterne kan konkluderes at alt arsen i jordprøverne findes som arsenat (As(V)).

Referencer:

- Montperrus et al, Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by HPLC-HG-AFS, Appl Organomet Chem, 2002, 16, 347-354.
- Sloth et al, Selective arsenic speciation analysis of human urine reference materials using gradient elution ion-exchange HPLC-ICPMS, JAAS, 2004, 19, 973-78.

Bilag 7

Laboratoriedata fra bioopløselighedstest samt resultater fra analysen af
testopløsninger udført af Eurofins A/S



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C03051
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C0305101
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.05.26

Sidenr.: 1 af 6

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.05.25 kl. 22:30
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.05.26 - 2011.05.30

Prøvenr.: C0305101		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID:		Metoder		
Prøvemærke: SRM 2710ekstrakt				
Arsen (As)	400 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C03051
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C0305102
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.05.26

Sidenr.: 2 af 6

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.05.25 kl. 22:30
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.05.26 - 2011.05.30

Prøvenr.: C0305102		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID:		Metoder		
Prøvemærke: SRM 2011ekstrakt				
Arsen (As)	77 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C03051
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C0305103
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.05.26

Sidenr.: 3 af 6

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.05.25 kl. 22:30
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.05.26 - 2011.05.30

Prøvenr.: C0305103		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID:				
Prøvemærke: Blind1		0.2	DS259m / ICPMS	30
Arsen (As)				
<0.2 µg/l				

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C03051
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C0305104
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.05.26

Sidenr.: 4 af 6

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.05.25 kl. 22:30
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.05.26 - 2011.05.30

Prøvenr.: C0305104		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID:		Metoder		
Prøvemærke: Blind2				
Arsen (As)	0.5 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C03051
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C0305105
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.05.26

Sidenr.: 5 af 6

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.05.25 kl. 22:30
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.05.26 - 2011.05.30

Prøvenr.: C0305105		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID:		Metoder		
Prøvemærke: Doseingsref1				
Arsen (As)	100 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C03051
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C0305106
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.05.26

Sidenr.: 6 af 6

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.05.25 kl. 22:30
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.05.26 - 2011.05.30

Prøvenr.: C0305106		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID:		Metoder		
Prøvemærke: Doseingsref2				
Arsen (As)	100 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Analysekommentarer:

Beregninger er foretaget efter standardaddition.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Lars Møller Jensen

Kontaktperson

31. maj 2011

Lars Møller Jensen

Godkendt af

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992701

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 1 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992701				
Prøve ID: 15/06/2011		Detekt.		Um
Prøvemærke: SRM 2711ekstrakt		grænse	Metoder	(%)
Arsen (As)	62 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992702

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

ANALYSERAPPORT

Sidenr.: 2 af 11

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992702		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID: 15/06/2011		Metoder		
Prøvemærke: Blind1				
Arsen (As)	<0.2 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992703

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 3 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992703				
Prøve ID: 15/06/2011		Detekt.		Um
Prøvemærke: Blind2		grænse	Metoder	(%)
Arsen (As)	<0.2 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992704

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 4 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992704		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID: 15/06/2011		Metoder		
Prøvemærke: Doseringsref1				
Arsen (As)	96 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992705

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 5 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992705				
Prøve ID: 15/06/2011		Detekt.		Um
Prøvemærke: Doseringsref2		grænse	Metoder	(%)
Arsen (As)	110 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992706

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 6 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992706				
Prøve ID: 15/06/2011		Detekt.		Um
Prøvemærke: R-016-11A ekstrakt		grænse	Metoder	(%)
Arsen (As)	31 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992707

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 7 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992707				
Prøve ID: 15/06/2011		Detekt.		Um
Prøvemærke: R-016-11B ekstrakt		grænse	Metoder	(%)
Arsen (As)	29 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992708

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 8 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992708		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID: 15/06/2011		Metoder		
Prøvemærke: R-017-11 ekstrakt				
Arsen (As)	16 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992709

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 9 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992709				
Prøve ID: 15/06/2011		Detekt.		Um
Prøvemærke: R-019-11A ekstrakt		grænse	Metoder	(%)
Arsen (As)	21 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992710

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 10 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992710		Detekt.		Um
Prøve ID: 15/06/2011		grænse		(%)
Prøvemærke: R-019-11B ekstrakt		Metoder		
Arsen (As)	20 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Registrernr.: C29927
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 812091
Prøvenr.: C2992711

Att.: Anke Oberender

Modt. dato: 2011.06.16

Sidenr.: 11 af 11

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm
Prøvested.....:
Ordrenavn.....: Bioopløselighedstest, DHI (460999)
Prøvetype.....: Perkolat
Prøveudtagning...: 2011.06.16 kl. 17:50
Prøvetager.....: Rekvirenten (SEK)
Kundeoplysninger.:
Analyseperiode...: 2011.06.16 - 2011.06.21

Prøvenr.: C2992711		Detekt. grænse		Um (%)
Prøve ID: 15/06/2011		Metoder		
Prøvemærke: R-21-11				
Arsen (As)	31 µg/l	0.2	DS259m / ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.


< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Lars Møller Jensen
Kontaktperson

23. juni 2011


Lars Møller Jensen
Godkendt af

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Laboratoriedata – indledende test i forbindelse med indledende kontrolanalyser

Laboratoriedata		Indledende test		pH =5,40		Krav pH > 5,0		Metal- ekstrakter		Forsøgsplan nr.:		1
Procedure A - metaller		Bland		9 ml spyt		ellers blandes nye væsker!		Eurofins: metalvaskede polypropylen beholdere		Dato:		25-05-2011
				13,5 ml mavesaft				Analysepakke 21511 (eluatanalyse)		Startdato:		25-05-2011
				27 ml tarmsaft		Indl. test OK:				Slutdato:		25-05-2011
				9 ml galde						Initialer:		sek
Laboratorie nr.	Tørstofindhold	Beregn.mængde	afvejnet mængde	Anden tilsætning (doseringsreference)	Anden tilsætning (tilsat)	Spytvæske tilsat	Mavevæske tilsat	pH efter mavefordøjelse	Tarmvæske tilsat	Galdevæske tilsat	Fra testglas til analyse	pH efter centrifugering
	g/kg Ts	~ 0,06 gTS	g våd	ml	ml	ml	ml		ml	ml	ml	
						cv = 9 ml	cv = 13,5 ml	1,2 < pH < 1,7	cv = 27 ml	cv = 9 ml	min. 20, gerne 50	Int. pH 5,5-7,0
Blind 1	-	-	-	-	-	9,00	13,47	1,35	26,97	9,00	30	6,12
Blind 2	-	-	-	-	-	9,00	13,47	1,34	26,97	9,00	30	6,12
Doseringsref 1	-	-	-	0,5	0,499	9,00	13,47	1,3	26,97	9,00	30	6,21
Doseringsref 2	-	-	-	0,5	0,499	9,00	13,47	1,33	26,97	9,00	30	6,2
SRM 2710ekstrakt	-	-	0,0601	-	-	9,00	13,47	1,32	26,97	9,00	30	6,07
SRM 2711ekstrakt	-	-	0,0601	-	-	9,00	13,47	1,34	26,97	9,00	30	6,11

Laboratoriedata – test af bioopløselighed af arsen i jord fra frugtplanter

Laboratoriedata		Indledende test		5,86		Krav pH > 5,0		Metal- ekstrakter		Forsøgsplan nr.:		1
Procedure A - metaller		Bland		9 ml spyt 13,5 ml mavesaft 27 ml tarmsaft 9 ml galde		ellers blandes nye væsker!		Eurofins: metalvaskede polypropylen beholdere Analysepakke 21511 (eluatanalyse)		Dato:		15-06-2011
						Indl. test OK:		SEK		Startdato:		15-06-2011
										Slutdato:		15-06-2001
										Initialer:		sek

pH-statisk test – DHI testrapport og analyserapport fra Eurofins A/S

**DANAK**

TEST Reg.nr. 0026



Side 1 af 4

**METODE 878-1 Testrapport
pH-statisk udvaskningstest****Kunde-ID:** Region Sjælland**Prøvetype:** Jord**Sagsnummer:** 11809727**Prøve ID:** R-019-11**Lab nr.:** R-019-11-878-1**Dato for modtagelse:** 06/05/2011**Modtagelse og forbehandling**

Modtaget mængde af laboratorieprøve (kg): 6,92

Mængde af tørret testprøve (kg):

Testprøve tørret forud for forbehandling ? Nej

Mængde af testprøve udtaget (kg):

Mængde af testprøve > 1 mm (kg):

Mængde af testprøve >1 mm (%):

Knusning af testprøve ? Nej

Knusningsmetode:

Tørstof i testprøve (g/kg): 985,2

Vandindhold i testprøve (g/kg): 14,8

Udvaskingsmedie: 0,001 M CaCl₂

Temperatur: 23,1 °C

Frasorteret ikke knusbart materiale

Mængde (kg): Type: sten, rødde, græs

Filtrering

Filtertype: celluloseacetat Filterstørrelse (µm): 0,45

Bemærkninger: På grund af humussyre og problemer med filtrering igennem et 0,45 µm celluloseacetat-filter, blev eluat fra pH 10 og 12 i stedet for filtreret med GFC filter.**DHI****Testrapport nr.:** 036-11**Agern Allé 5****Test udført (dato/init.):** 22/06/2011 SEK**2970 Hørsholm****Sagsbehandling (dato/init.):** 03/08/2011 AOB**Danmark****Kvalitetssikring (dato/init.):** 31/8/2011 JHY

**DANAK**

TEST Reg.nr. 0026

**pH-stat test (CEN/TS 14997)**

Side 2 af 4

DHI-sag: 11809727 **Prøvetype:** Jord
DHI-ID: R-019-11 **Modtaget:** 06/05/2011
Kunde ID: Region Sjælland

Testbetingelser								
	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 4	Eluat 5	Eluat 6	Eluat 7	Eluat 8
Udvaskningsmedie	-----0,001 M CaCl ₂ -----							
Udvaskningsmedie tilsat (ml)	577	589	595	599	593	573	579	605
Tørstofmængde (g TS)	60,06	60,11	60,14	60,19	60,15	60,05	60,21	60,14
Tilsigtet pH	2,0	4,0	6,0	7,0	9,0	10,0	12,0	Egen-pH
Titreringsvæske	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	NaOH	NaOH	NaOH	intet
Normalitet (meq/ml)	1	1	1	1	0,1	0,1	1	0
slut-L/S (l/kg)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,1	10,5	10,1
Vurdering af L/S krav	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok
Aflæsning af pH								
pH efter 4 timer	2,0	4,0	6,1	7,1	9,0	9,9	12,0	7,7
pH efter 44 timer	2,1	4,1	6,0	7,1	9,1	10,0	11,9	7,6
pH efter 48 timer	2,1	4,1	6,1	7,0	9,0	10,0	12,0	7,6
Beregnet syre-/baseækvivalentforbrug								
efter 4 timer (meq/g TS)	0,37	0,15	0,04	0,01	0,01	0,03	0,33	0,0
efter 44 timer (meq/g TS)	0,39	0,20	0,09	0,03	0,01	0,05	0,67	0,0
efter 48 timer (meq/g TS)	0,40	0,20	0,09	0,03	0,01	0,05	0,82	0,0
pH-afvigelse mellem tilsigtet pH og pH efter 4, 44 og 48 timer								
pH-afvielse (tilsigtet; 4 timer)	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	-
pH-afvigelse (tilsigtet; 44 timer)	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	-
pH-afvigelse (tilsigtet; 48 timer)	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-
Vurdering af ligevægtsforhold								
	ok	ok	ok	-	-	-	-	

Bemærkninger:

DHI
Agern Alle 5
2970 Hørsholm
Danmark

Testrapport nummer: 036-11
Test udført (dato/init.): 22/06/2011 / SEK
Sagsbehandling (dato/init.): 03/08/2011 / AOB
Kvalitetssikring (dato/init.): 3/8/2011 / JMT

**DANAK**

TEST Reg.nr. 0026

**pH-stat test (CENTS 14997)**

Side 4 af 4

DHI-sag: 11809727 **Prøvetype:** Jord
DHI-ID: R-019-11 **Modtaget:** 06/05/2011
Kunde ID: Region Sjælland

Akkumulerede udvaskede stofmængder:

Parameter	Enhed	Euat 1	Euat 2	Euat 3	Euat 4	Euat 5	Euat 6	Euat 7	Euat 8
pH	-	2,2	4,1	6,3	7,6	8,7	9,7	12,4	7,8
Ledningsevne	mS/cm	6,4	0,6	1,3	0,7	0,4	0,5	13,2	0,4
klorid	mg/kg	740	730	610	680	730	860	1300	770
fluorid	mg/kg	240	14	3,5	4,8	16	34	68	6,3
sulfat	mg/kg	91	< 2,0	4,4	4,5	96	400	< 2,1	4,9
NVOC	mg/kg	510	280	130	96	320	1100	4800	120
Al	mg/kg	360	10	0,61	< 0,30	230	530	1600	0,87
Sb	mg/kg	0,022	0,032	0,015	0,014	0,084	0,64	0,20	0,015
As	mg/kg	4,0	2,0	0,43	0,34	1,6	3,8	11	0,46
Ba	mg/kg	26	6,8	1,2	0,83	5,6	6,8	9,9	2,4
Pb	mg/kg	33	0,47	0,035	0,037	1,7	5,6	14	0,059
Cd	mg/kg	0,26	0,10	0,0050	0,00077	0,014	0,020	0,049	0,00055
Ca	mg/kg	5700	4500	2300	1200	310	170	600	610
Cr	mg/kg	0,29	0,044	< 0,0050	< 0,0050	0,49	0,85	2,3	< 0,0050
Co	mg/kg	1,7	0,44	< 0,0050	< 0,0050	0,15	0,22	0,41	< 0,0050
Fe	mg/kg	95	4,4	< 0,50	< 0,50	190	460	1400	1,1
K	mg/kg	170	120	75	58	62	120	380	51
Cu	mg/kg	87	6,5	1,4	1,0	4,4	15	84	1,1
Hg	mg/kg	< 0,00050	0,0013	< 0,00050	< 0,00050	0,031	0,042	0,086	0,0051
Mg	mg/kg	190	160	59	36	56	87	230	22
Mn	mg/kg	190	94	0,41	< 0,050	5,7	8,3	15	0,057
Mo	mg/kg	< 0,010	0,018	< 0,010	< 0,010	0,13	0,13	0,24	0,013
Na	mg/kg	30	120	16	16	620	330	19000	24
Ni	mg/kg	1,7	0,64	0,11	0,094	0,46	0,65	1,6	0,095
Se	mg/kg	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	0,079	< 0,010
Si	mg/kg	290	74	34	23	19	28	340	20
V	mg/kg	1,3	0,078	0,024	0,029	2,7	3,5	5,9	0,044
Zn	mg/kg	11	4,2	0,20	0,18	4,5	4,2	6,8	0,39

x = ikke akkrediteret

DHI

Agern Alle 5
2970 Hørsholm
Danmark

Testrapport nummer:

036-11

Test udført (dato/init.):

22/06/2011 / SEK

Sagsbehandling (dato/init.):

03/08/2011 / AOB

Kvalitetssikring (dato/init.):

31/10/11 / 2h4

**DANAK**

TEST Reg.nr. 0026

**pH-stat test (CENTS 14997)**

Side 3 af 4

DHI-sag: 11809727 **Prøvetype:** Jord
DHI-ID: R-019-11 **Modtaget:** 06/05/2011
Kunde ID: Region Sjælland

Sammensætning af eluat:

Parameter	Enhed	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 4	Eluat 5	Eluat 6	Eluat 7	Eluat 8
pH	-	2,2	4,1	6,3	7,6	8,7	9,7	12,4	7,8
Ledningsevne	mS/cm	6,4	0,6	1,3	0,7	0,4	0,5	13,2	0,4
klorid	mg/l	74	73	61	68	73	85	120	76
fluorid	mg/l	24	1,4	0,35	0,48	1,6	3,4	6,5	0,63
sulfat	mg/l	9,1	< 0,20	0,44	0,45	9,6	40	< 0,20	0,49
NVOC	mg/l	51	28	13	9,6	32	110	460	12
Al	µg/l	36000	1000	61	< 30	23000	53000	150000	86
Sb	µg/l	2,2	3,2	1,5	1,4	8,4	64	19	1,5
As	µg/l	400	200	43	34	160	380	1100	46
Ba	µg/l	2600	680	120	83	560	680	950	240
Pb	µg/l	3300	47	3,5	3,7	170	560	1300	5,9
Cd	µg/l	26	10	0,50	0,077	1,4	2,0	4,7	0,055
Ca	mg/l	570	450	230	120	31	17	57	61
Cr	µg/l	29	4,4	< 0,50	< 0,50	49	84	220	< 0,50
Co	µg/l	170	44	< 0,50	< 0,50	15	22	39	< 0,50
Fe	mg/l	9,5	0,44	< 0,050	< 0,050	19	46	130	0,11
K	mg/l	17	12	7,5	5,8	6,2	12	36	5,1
Cu	µg/l	8700	650	140	100	440	1500	8000	110
Hg	µg/l	< 0,050	0,13	< 0,050	< 0,050	3,1	4,2	8,2	0,51
Mg	mg/l	19	16	5,9	3,6	5,6	8,6	22	2,2
Mn	mg/l	19	9,4	0,041	< 0,0050	0,57	0,82	1,4	0,0057
Mo	µg/l	< 1,0	1,8	< 1,0	< 1,0	13	13	23	1,3
Na	mg/l	3,0	12	1,6	1,6	62	33	1800	2,4
Ni	µg/l	170	64	11	9,4	46	65	150	9,4
Se	µg/l	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	7,6	< 1,0
Si	mg/l	29	7,4	3,4	2,3	1,9	2,8	33	2,0
V	µg/l	130	7,8	2,4	2,9	270	350	560	4,4
Zn	µg/l	1100	420	20	18	450	420	650	39

x = ikke akkrediteret

DHI
Agern Alle 5
2970 Hørsholm
Danmark

Testrapport nummer: 036-11
Test udført (dato/init.): 22/06/2011 / SEK
Sagsbehandling (dato/init.): 03/08/2011 / AOB
Kvalitetssikring (dato/init.): 31/8/2011 / JNY



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904601
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 1 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 2.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904601		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 29/6 14:00				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	74 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	24 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat	9.1 mg/l	0.20	DS/EN 10304-2	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	51 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	36000 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	2.2 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	400 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	2600 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	3300 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	26 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	570 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	29 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	170 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	9.5 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	17 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	8700 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	<0.050 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	19 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	19 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	3.0 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	170 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	29 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V), opløst	130 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	1100 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904602
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 2 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 4.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904602		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 29/6 14:00				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	73 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	1.4 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat	<0.20 mg/l	0.20	DS/EN 10304-2	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	28 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	1000 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	3.2 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	200 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	680 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	47 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	10 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	450 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	4.4 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	44 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	0.44 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	12 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	650 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	0.13 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	16 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	9.4 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	1.8 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	12 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	64 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	7.4 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V), opløst	7.8 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	420 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904603
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 3 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 6.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904603		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 24/6 16:00				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	61 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	0.35 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat	0.44 mg/l	0.20	DS/EN 10304-2	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	13 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	61 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	1.5 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	43 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	120 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	3.5 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	0.50 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	230 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	<0.5 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	<0.50 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	<0.050 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	7.5 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	140 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	<0.050 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	5.9 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	0.041 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	1.6 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	11 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	3.4 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V), opløst	2.4 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	20 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904604
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 4 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 7.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904604		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 24/6 16:00				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	68 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	0.48 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat	0.45 mg/l	0.20	DS/EN 10304-2	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	9.6 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	<30 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	1.4 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	34 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	83 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	3.7 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	0.077 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	120 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	<0.5 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	<0.50 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	<0.050 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	5.8 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	100 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	<0.050 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	3.6 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	<0.0050 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	1.6 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	9.4 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	2.3 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V), opløst	2.9 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	18 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904605
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 5 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 9.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger..:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904605		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 24/6 16:00				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	73 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	1.6 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat, filtreret	9.6 mg/l	0.50	SM 17.udg. 4500	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	32 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	2700 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Aluminium (Al)	23000 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	2.6 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb)	8.4 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As)	160 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	130 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	420 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba)	560 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	150 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	170 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	0.41 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd)	1.4 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	27 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca)	31 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr)	49 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	3.7 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co)	15 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	1.8 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	2.6 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe)	19 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K)	6.2 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	4.9 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904605
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 6 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 9.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904605		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 24/6 16:00				
Prøvemærke:				
Kobber (Cu)	440 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	370 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg)	3.1 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	<0.050 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg)	5.6 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	1.2 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn)	0.57 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	0.15 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	1.2 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo)	13 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na)	62 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	60 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	12 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni)	46 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se)	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	1.9 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V)	270 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Vanadium (V), opløst	15 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	43 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn)	450 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904606
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 7 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 10.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904606		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 29/6 14:01				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	85 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	3.4 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat, filtreret	40 mg/l	0.50	SM 17.udg. 4500	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	110 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	5600 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Aluminium (Al)	53000 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	19 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb)	64 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As)	380 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	290 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	420 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba)	680 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	340 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	560 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	0.91 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd)	2.0 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	22 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca)	17 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr)	84 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	6.2 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co)	22 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	3.6 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	4.8 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe)	46 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K)	12 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	4.5 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904606
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 8 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 10.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904606		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 29/6 14:01				
Prøvemærke:				
Kobber (Cu)	1500 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	1100 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg)	4.2 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	0.061 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg)	8.6 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	1.00 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn)	0.82 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	0.30 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	2.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo)	13 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na)	33 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	100 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	18 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni)	65 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	1.3 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se)	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	2.8 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V)	350 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Vanadium (V), opløst	47 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	80 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn)	420 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904607
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 9 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 12.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904607		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 29/6 14:01				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	120 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	6.5 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat	<0.20 mg/l	0.20	DS/EN 10304-2	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	460 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	27000 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Aluminium (Al)	150000 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	12 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb)	19 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As)	1100 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	680 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	570 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba)	950 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	840 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb)	1300 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	3.0 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd)	4.7 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	61 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca)	57 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr)	220 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	22 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co)	39 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	7.0 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	10 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe)	130 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K)	36 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	8.3 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904607
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 10 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/pH 12.00**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904607		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 29/6 14:01				
Prøvemærke:				
Kobber (Cu)	8000 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	5600 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg)	8.2 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	0.062 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg)	22 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	2.0 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn)	1.4 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	0.60 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	3.5 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo)	23 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na)	1800 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	1600 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	41 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni)	150 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	2.7 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se)	7.6 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	33 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V)	560 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Vanadium (V), opløst	120 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	170 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn)	650 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904608
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 11 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/Egen pH**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Prøvenr.: C3904608		Detekt. grænse	Metoder	Um (%)
Prøve ID: 24/6 16:00				
Prøvemærke:				
Chlorid, filtreret	76 mg/l	1.00	SM 17.udg. 4500	10
Fluorid, filtreret	0.63 mg/l	0.050	SM 17.udg. 4500	10
Sulfat	0.49 mg/l	0.20	DS/EN 10304-2	10
NVOC, ikke flygt.org.carbon	12 mg/l	1.0	DS/EN 1484	20
Aluminium (Al), opløst	86 µg/l	30	ISO17294m-ICPMS	30
Antimon (Sb), opløst	1.5 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Arsen (As), opløst	46 µg/l	0.80	ISO17294m-ICPMS	30
Barium (Ba), opløst	240 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Bly (Pb), opløst	5.9 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cadmium (Cd), opløst	0.055 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Calcium (Ca), opløst	61 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Chrom (Cr), opløst	<0.5 µg/l	0.5	ISO17294m-ICPMS	30
Cobalt (Co), opløst	<0.50 µg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Jern (Fe), opløst	0.11 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Kalium (K), opløst	5.1 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Kobber (Cu), opløst	110 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Kviksølv (Hg), opløst	0.51 µg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Magnesium (Mg), opløst	2.2 mg/l	0.050	ISO17294m-ICPMS	30
Mangan (Mn), opløst	0.0057 mg/l	0.0050	ISO17294m-ICPMS	30
Molybdæn (Mo), opløst	1.3 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Natrium (Na), opløst	2.4 mg/l	0.50	ISO17294m-ICPMS	30
Nikkel (Ni), opløst	9.4 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Selen (Se), opløst	<1.0 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Silicium (Si) filtreret	2.0 mg/l	0.002	*Grasshoff	20
Vanadium (V), opløst	4.4 µg/l	1.0	ISO17294m-ICPMS	30
Zink (Zn), opløst	39 µg/l	5.0	ISO17294m-ICPMS	30

*) Ikke omfattet af akkrediteringen.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig 2 x RSD%, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



DHI
Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5
2970 Hørsholm

Att.: Anke Oberender

Registrernr.: C39046/Rev.1
Kundenr.: 70498
Ordrenr.: 810232
Prøvenr.: C3904608
Sagsnr.: 11809727
Modt. dato: 2011.07.01

Sidenr.: 12 af 12

ANALYSERAPPORT

Rekvirent.....: DHI, Institut for Vand og Miljø
Agern Alle 5, 2970 Hørsholm

Prøvested.....:

Ordrenavn.....: Deponeringsanlæg, DHI

Prøvetype.....: Perkolat

Prøvemærke.....: **R-019-11/pH-stat/Egen pH**

Prøveudtagning...: 2011.06.24 kl. 16:00 - 2011.06.29 kl. 14:01

Prøvetager.....: Rekvirenten

Kundeoplysninger.:

Analyseperiode...: 2011.07.01 - 2011.07.15

Analysekommentarer:

05,06 og 07:

Prøven til metaller indeholdt bundfald. Bundfaldet kan evt. indeholde udfældninger som ikke er medanalyseret, og desuden kan der være frigivet metaller fra bundfaldet som ikke oprindeligt var opløst i vandprøven

Revideret analyserapport erstatter tidligere fremsendte: Prøverne 05, 06 og 07 reanalyseret efter oplukning efter DS 259.

Um(%): Den ekspanderede måleusikkerhed Um er lig $2 \times \text{RSD}\%$, se i øvrigt www.eurofins.dk, søgeord: Måleusikkerhed.

Tegnforklaring:

RSD : Relativ Analyseusikkerhed.

< : mindre end. i.p.: ikke påvist.

> : større end. i.m.: ikke målelig.

: ingen af parametrene er påvist.

Lars Møller Jensen

Kontaktperson

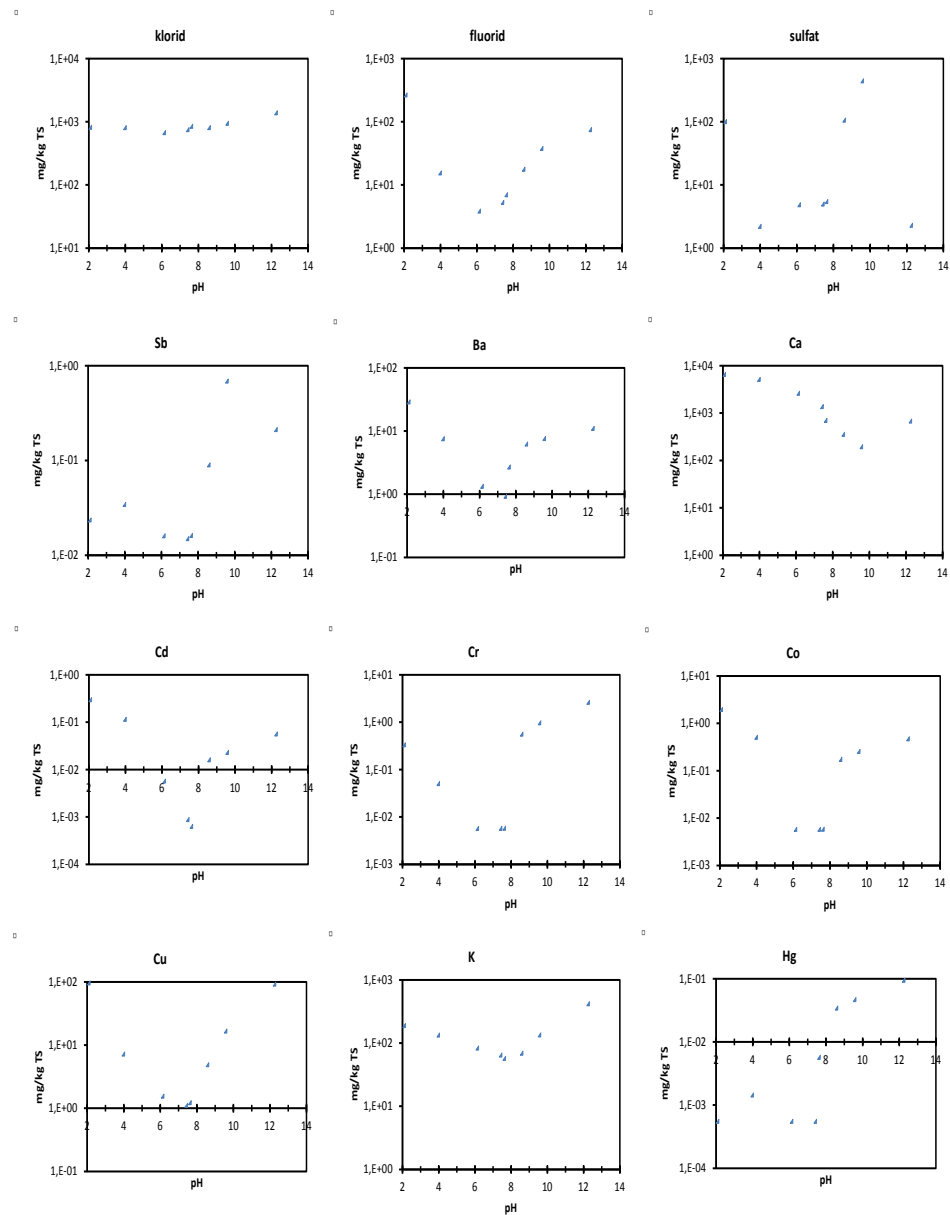
15. juli 2011

Lars Møller Jensen

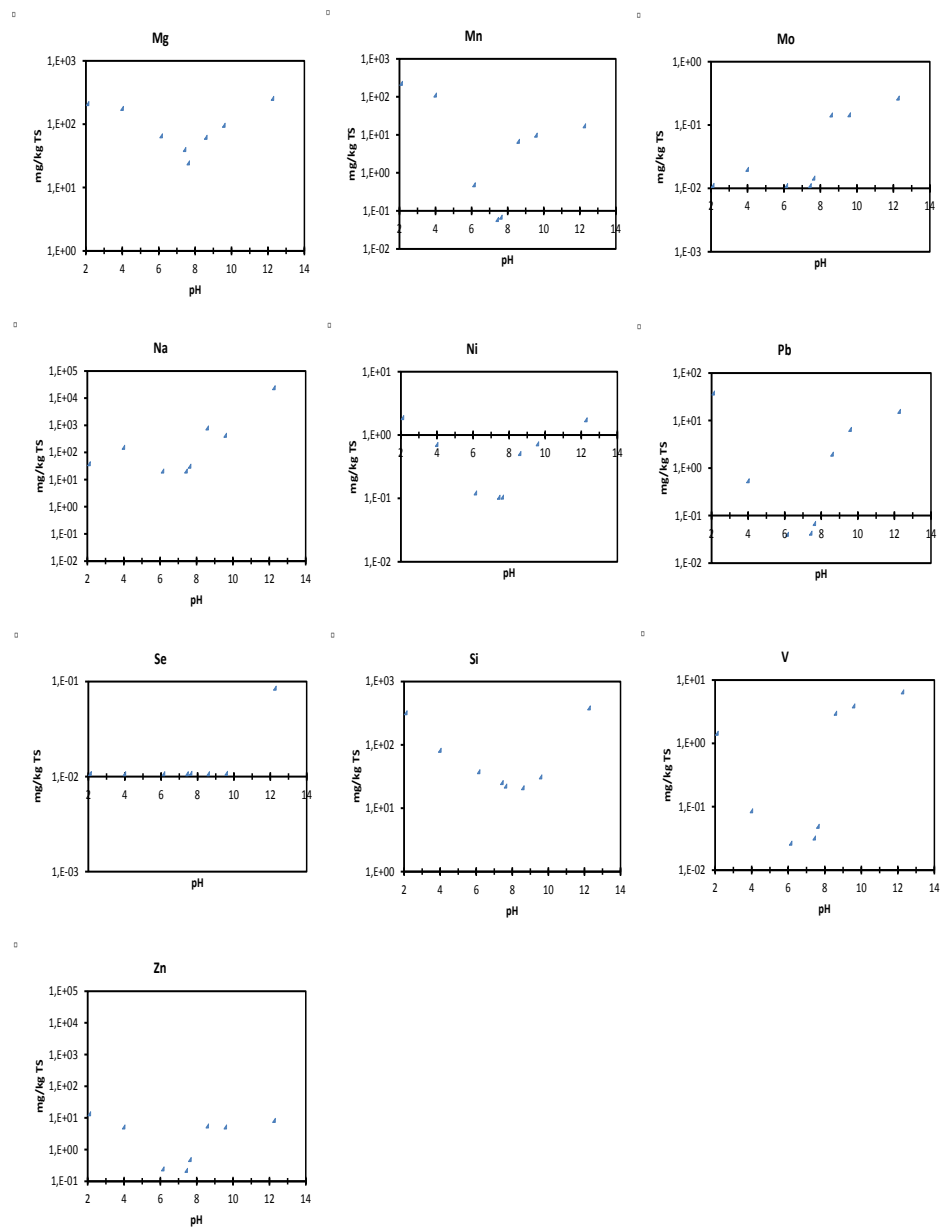
Godkendt af

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.



FIGUR 8.4 RESULTATER FRA pH-STATISK UDVASKNINGSTEST OPGIVET SOM UDVASKEDE MÆNGDE (MG/KG TS)



FIGUR 8.5 RESULTATER FRA pH-STATISK UDVASKNINGSTEST OPGIVET SOM UDVASKEDE MÆNGDE (MG/KG TS)

Bilag 9

Resultater fra beregningen af bioopløselighed

TABEL B 3 RESULTATER FRA INDLEDENDE BIOOPLØSELIGHEDSTEST MED BLINDPRØVER, DOSERINGSREFERENCER OG REFERENCEJORD

ARSEN		Blind1	Blind2	Doseringsref1	Doseringsref2	SRM2711	SRM2710
Analyseresultat							
Konc. i jord (C_j)*	mg/kg TS	-	-	-	-	105	626
Konc. i testopløsning (C_{ti})	mg/l	-	-	-	-	0,077	0,4
Konc. i blind (C_{bi})	mg/l	< 0,0002	0,0005	-	-	-	-
Konc. i doseringsref. (C_{ri})	mg/l	-	-	0,1	0,1	-	-
Afvejet jordmængde (m_{ji})	g	-	-	-	-	0,0601	0,0601
TS (dw_{ji})	%	-	-	-	-	98	98
Tilsat i testen							
Vol. Testopløsning tilsat	l	0,05844	0,05844	0,05844	0,05844	0,05844	0,05844
Totalt vandindhold	l	0,05844	0,05844	0,05844	0,05844	0,05844	0,05844
Konc. i doseringsreferencen	mg/l	-	-	0,102	0,102	-	-
Tilsat mængde As i doseringsreference (m_r)	mg	-	-	5,99E-03	5,99E-03	-	-
Beregninger							
Bioopløselig fraktion i jorden (AF_j)	-	-	-	-	-	0,72	0,63
Bioopløselig fraktion i doseringsref. (AF_r)	-	-	-	0,97	0,97	0,97	0,97
Relative bioopløselighed (RAF)	%	-	-	-	-	74	65
Biotilgængelig koncentration	mg/kg TS	-	-	-	-	78	408

* Certificerede værdier

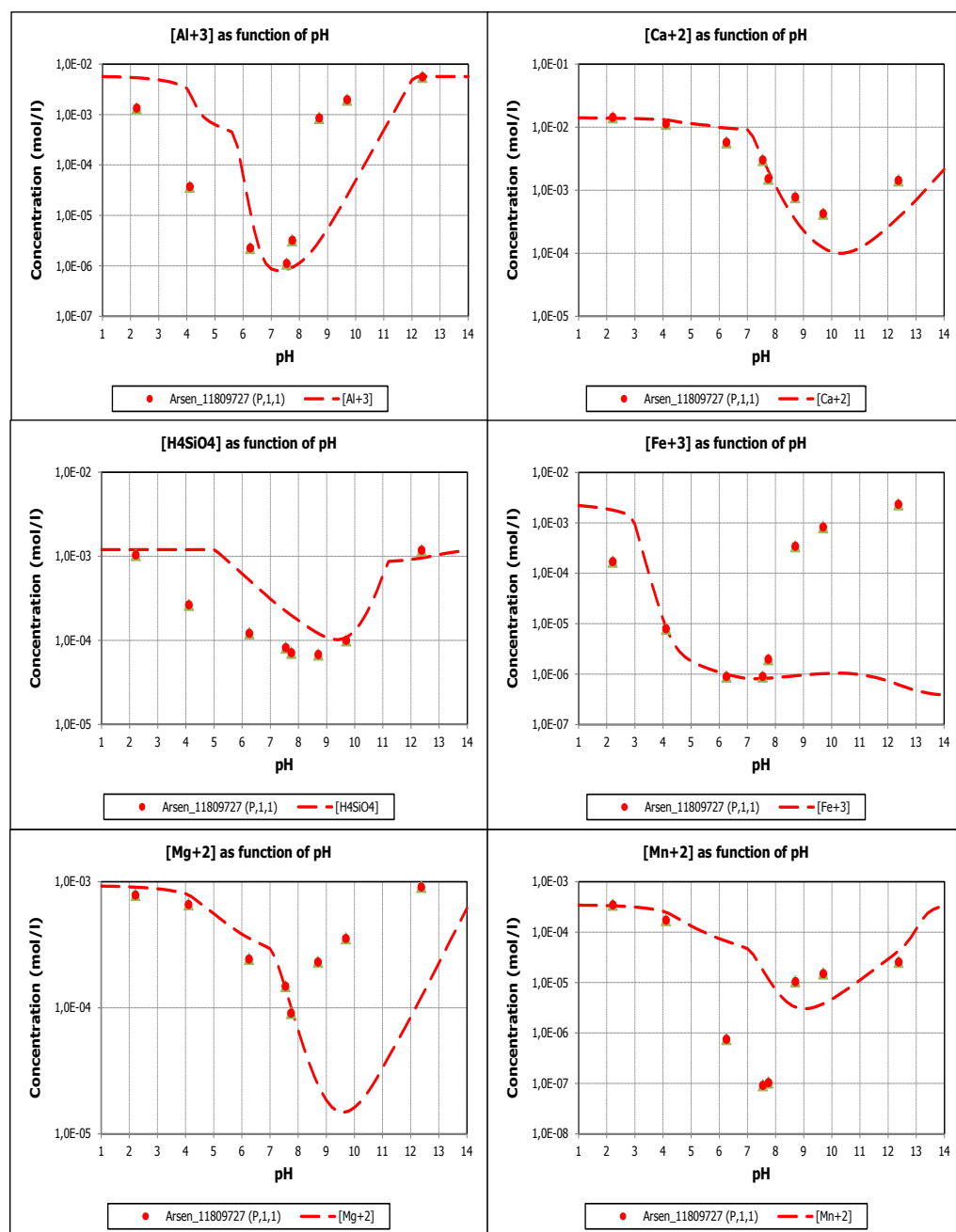
TABEL B 4 RESULTATER FRA BIOOPLØSELIGHEDSTEST MED JORD FRA TO FRUGTPLANTAGER – GL. HESTEHAUGE R-016-11, R-017-11; GULDBORG HAVE – R-019-11, R-021-11

ARSEN		Blind1	Blind2	Dose-ringsref1	Dose-ringsref2	SRM2711	R-016-11A	R-016-11B	R-017-11	R-019-11A	R-019-11B	R-021-11
Analyseresultat												
Koncentration i jord (C_j)	mg/kg TS	-	-	-	-	100	45	45	30	30	30	37
Koncentration i testopløsning (C_{ti})	mg/l	-	-	-	-	0,062	0,031	0,029	0,016	0,021	0,02	0,031
Koncentration i blind (C_{bi})	mg/l	< 0,0002	< 0,0002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Koncentration i dose-ringsreferencen (C_{ri})	mg/l	-	-	0,096	0,110	-	-	-	-	-	-	-
Afvejet jordmængde (m_{ji})	g	-	-	-	-	0,0603	0,0609	0,0609	0,0615	0,0607	0,0613	0,061
TS (dw_{ji})	%	-	-	-	-	98,00	97,94	97,94	98,31	98,52	98,52	98,55

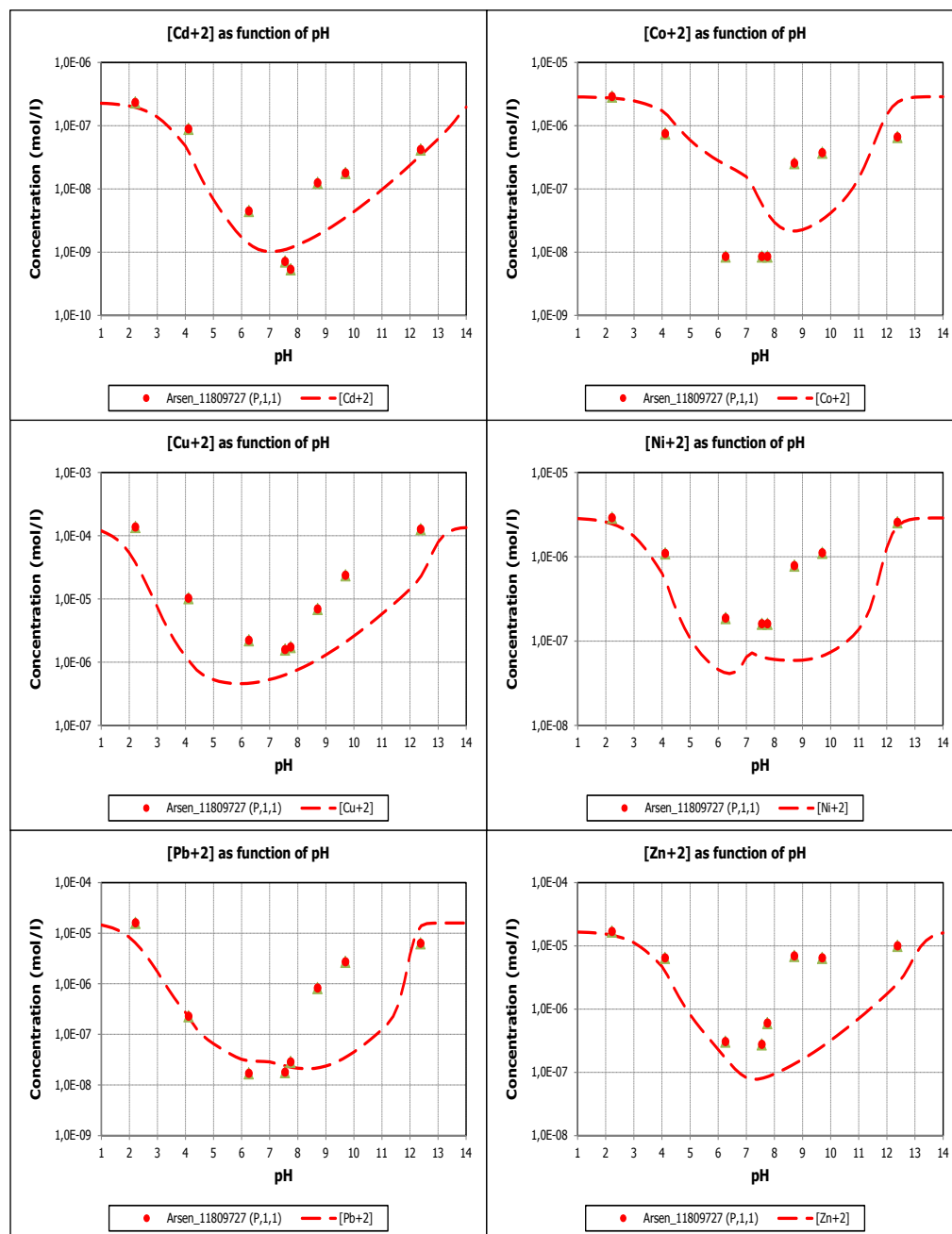
Gennemsnitsværdier		Blindprøver	Doseringsreferencer	SRM2711	R-016-11		R-017-11	R-019-11		R-021-11
Koncentration i jord (C_j)	mg/kg TS	-	-	100	45		30	30		37
Koncentration i testopløsning (C_{ti})	mg/l	-	-	0,062	0,03		0,016	0,0205		0,031
Koncentration i blind (C_{bi})	mg/l	< 0,0002	-	-	-		-	-		-
Koncentration i doseringsreferencen (C_{ri})	mg/l	-	0,103	-	-		-	-		-
Afvejet jordmængde (m_{ji})	g	-	-	0,0603	0,0609		0,0615	0,061		0,061
TS (dw_{ji})	%	-	-	98,00	97,94		98,31	98,52		98,55
Tilsat i testen		Blindprøver	Doseringsreferencer	SRM2711	R-016-11A	R-016-11B	R-017-11	R-019-11A	R-019-11B	R-021-11
Vol. Testopløsningtilsat	l	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856
Totalt vandindhold	l	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856	0,05856
Koncentration i doseringsreferencen	mg/l	-	0,103	-	-	-	-	-	-	-
Tilsat mængde As i doseringsreference (m_r)	mg	-	6,06E-03	-	-	-	-	-	-	-

Beregninger		Blindprøver	Doseringsreferencer	SRM2711	R-016-11	R-017-11	R-019-11	R-021-11
Bioopløselig fraktion i jorden (AF _j)	-	-	-	0,61	0,65	0,51	0,66	0,81
Bioopløselig fraktion i doseringsreferencen (AF _r)	-	-	0,99					
Relative bioopløselighed (RAF)	%	-	-	62%	65%	51%	66%	82%
Biotilgængelig koncentration	mg/kg TS	-	-	62	29	15	20	30

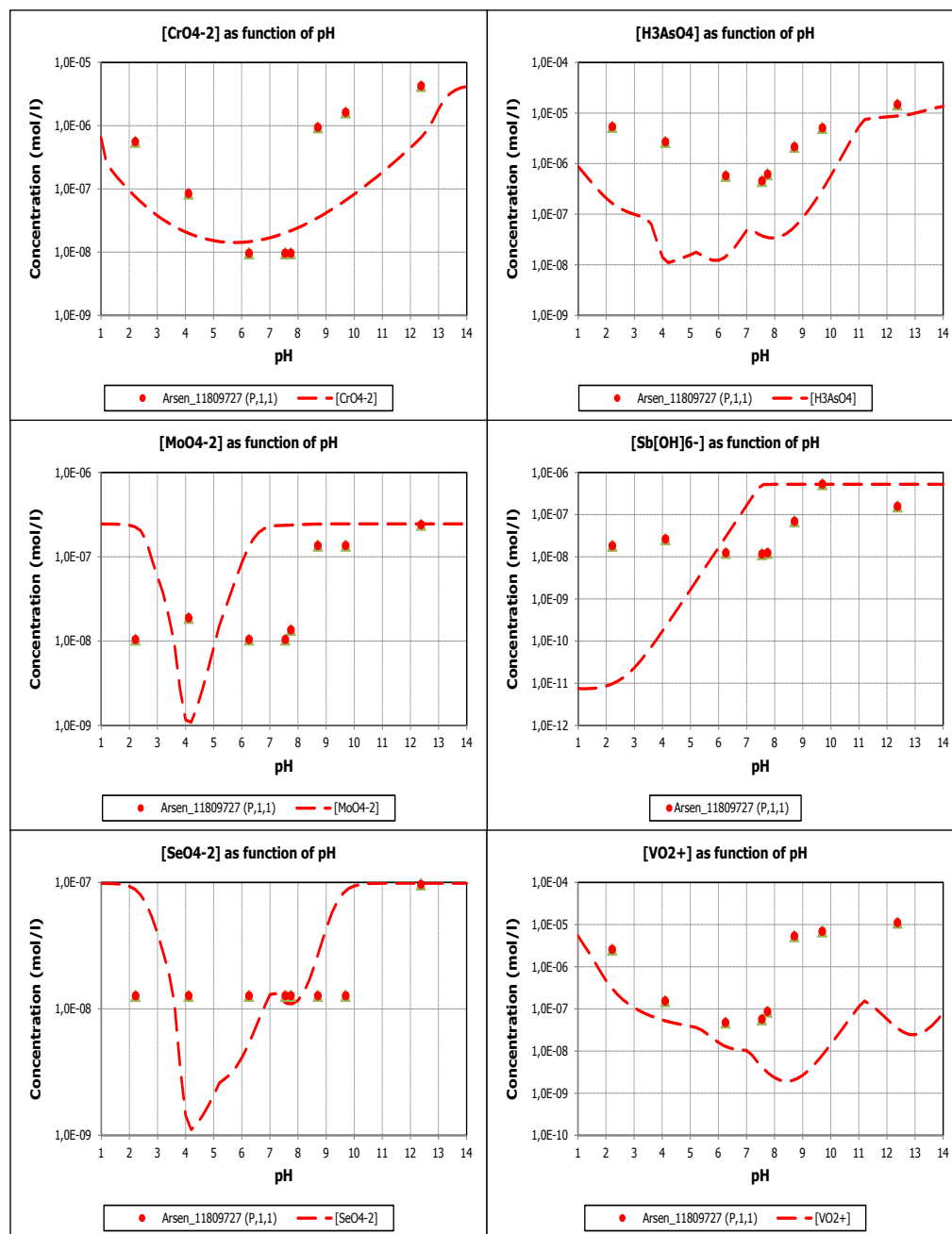
Udvalgte figurer - geokemisk specieringsmodellering



FIGUR 8.6 UDVASKNING AF HOVEDELEMENTER SOM FUNKTION AF pH ER VIST SOM RØDE PUNKTER. DEN RØDE STIPLEDE LINJE REPRÆSENTERER MODELFORUDSIGELSER - OPLØSNING / UDFÆLDNING AF MINERALER SAMT SORPTION PÅ HFO OG SORPTION TIL FØLGENDE REAKTIVE OVERFLADER: LER, OPLØSTE HUMUSSYRER OG OPLØSTE FULVUSSYRER, OG PARTIKULÆRT ORGANISK STOF.



FIGUR 8.7 UDVASKNING AF SPORELEMENTER SOM FUNKTION AF pH ER VIST SOM RØDE PUNKTER. DEN RØDE STIPLEDE LINJE REPRÆSENTERER MODELFORUDSIGELSER - OPLØSNING / UDFÆLDNING AF MINERALER SAMT SORPTION PÅ HFO OG SORPTION TIL FØLGENDE REAKTIVE OVERFLADER: LER, OPLØSTE HUMUSSYRER OG OPLØSTE FULVUSSYRER, OG PARTIKULÆRT ORGANISK STOF.



FIGUR 8.8 UDVASKNING AF OXYANIONER SOM FUNKTION AF pH ER VIST SOM RØDE PUNKTER. DEN RØDE STIPELE LINJE REPRÆSENTERER MODELFORUDSIGELSER - OPLØSNING / UDFÆLDNING AF MINERALER SAMT SORPTION PÅ HFO OG SORPTION TIL FØLGENDE REAKTIVE OVERFLADER: LER, OPLØSTE HUMUSSYRER OG OPLØSTE FULVUS-SYRER, OG PARTIKULÆRT ORGANISK STOF.

Resumé

Rapporten indeholder en litteraturopsamling vedrørende bioopløselighed af arsen. I litteraturen findes end del resultater for bioopløselighed af arsen som viser, at det er en række betingelser i jord, som har indflydelse på bioopløseligheden af arsen. For at forbedre datagrundlag for bioopløseligheden af arsen i jord fra gamle frugtplantager og for at opnå en bedre forståelse af de betingelser, der er styrende for bioopløseligheden af arsen, blev der gennemført bioopløselighedstests på fire udvalgte jordprøver fra to gamle frugtplantager. Desuden omfatter rapporten en kort beskrivelse af den administrative praksis for anvendelsen af bioopløselighedstests i risikovurdering i udvalgte lande.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

[www. mst.dk](http://www.mst.dk)